

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Paul COUCHOUD

Ingénieur-Chimiste E. S. C. I. L.

1^{ère} Thèse :

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES „POINTS SENSIBLES“
DE LA MACROMOLECULE CELLULOSIQUE.

2^{ème} Thèse :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 11 Juillet 1960 devant la Commission d'Examen :

MM. J. COLONGE

Président

J. CHOPIN

Ch. EYRAUD

Membres du Jury

Mme E. HUSEMANN

Membre invité.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Paul COUCHOUD

Ingénieur-Chimiste E. S. C. I. L.

1^{ère} Thèse :

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES „POINTS SENSIBLES“
DE LA MACROMOLECULE CELLULOSIQUE.

2^{ème} Thèse :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 11 Juillet 1960 devant la Commission d'Examen :

MM. J. COLONGE

Président

J. CHOPIN

Ch. EYRAUD

Membres du Jury

Mme E. HUSEMANN

Membre invité.

0/6

THÈSES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

PAR M. J. G. G.

LE THÈME DE LA FACULTÉ DES SCIENCES

PAR M. J. G. G.



CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES LOIS DE SENSIBILITÉ
DE LA MACHOIRE HUMAINE

PROPOSITIONS POSÉES PAR LA FACULTÉ

Sommaire de la thèse (1900) devant la Commission d'Examen

M. J. G. G. COLONCE
A. CHOPIN
C. CYRILLO
M. R. HIRSMAN
M. J. G. G. COLONCE
A. CHOPIN
C. CYRILLO
M. R. HIRSMAN

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires.

MM. LONGCHAMBON
DOUIN

Professeurs honoraires.

MM. LOCQUIN
De LAREMBERGUE
DOEUVRE
SOLLAUD
MENTZER

Doyen

M. H. GAUTHIER.

Assesseur.

M. PRETTRE.

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie	COLONGE	Chimie organique
DOUIN	Botanique	JANIN	Physique générale
MOUSSA	Chimie Nucléaire	FLANDRIN	Géologie appliquée
GAUTHIER H.	Géologie	BERNARD	Physique industrielle
DEJARDIN	Physique générale	DUFAY	Directeur de l'Observatoire, Astronomie
THIBAUD	Physique nucléaire		Zoologie expériment.
EYRAUD H.	Calcul différentiel et Intégral	NIGON	Géologie
PRETTRE	Chimie Industrielle	VIRET	Zoologie
COURTY	Chimie-physique	WAUTIER	Chimie biologie
KUHNER	Microbiologie et Mycologie	CHOPIN	Mathématiques
CORDIER	Physiologie	BRACONNIER	Chimie
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée	CUEILLERON	Chimie minérale
PARIS	Chimie minérale	EYRAUD Ch.	Minéralogie
AUMERAS	Chimie	BOUTILLIER	Botanique
		BOIDIN	Mathématiques
		JAFFARD	Physique
		MESNARD	

Maître de Conférences

MM. LAFOUCRIERE	Physique nucléaire	De CECCATTY	Zoologie
LAVIOLETTE	Zoologie	MERLIN	Chimie M.P.C.
GRANDMONTAGNE	Physique	PHILBERT	Physique nucléaire
GIGOUT	Géologie	PERES	Physiologie
TEICHNER	Chimie Industrielle	LAFORGUE	Physique M.P.C.
DREUX	Chimie organique et S.P.C.N.	BERSILLON	Physiologie végétale S.P.C.N.
DEPAZ	Physique nucléaire	LEGAY	Zoologie expériment. S.P.C.N.
FERON	Mathématiques	UZAN	Physique S.P.C.N.
PISTOULET	Physique générale	DAVID	Géologie
GAUME	Physique	GAUTHIER J.	Chimie
PACHECO	Chimie Biologique		

Chargés de Cours Complémentaires.

Mme FIASSON	Zoologie	MURET	Botanique-agrég.
MM. PENNANEAC'H	Mathématiques générales	FIASSON	Zoologie -agré.
BERNARD Roger	Physique	TRANCHAT	Physique-chimie
CHENEVOY	Géologie appliquée		agrégation
COTILLON	Géologie appliquée	SALLES	Mathématiques
STRIFFLING	Météorologie et	PERNOUX	Physique
	Physique du Globe	EYRAUD Yvan	Physique
MAZENOT	Géologie - Agrégation	BENE	Physique

Secrétaire M. ROUX

AU PROFESSEUR Dr. E. HUSEMANN
DIRECTEUR DE L' INSTITUT DE RECHERCHES
DE CHIMIE MACROMOLECULAIRE.

DE FREIBURG I.BRG.

Hommage de profond respect et de sincère gratitude.

A MONSIEUR Jean COLONGE
DIRECTEUR-ADJOINT
DE L'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE LYON
PROFESSEUR DE CHIMIE ORGANIQUE
A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON

Témoignage de profonde et respectueuse gratitude.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MES PARENTS

Ce travail a été effectué de 1957 à 1960 dans les laboratoires de l'"Institut für makromolekulare Chemie" à Freiburg i.Br.

Avant de l'exposer, nous tenons à exprimer à Madame Dr. E. HUSEMANN, Professeur à l'Université de Freiburg, notre respectueux attachement et nos vifs remerciements pour le dévouement avec lequel elle nous a sans cesse conseillés et fait bénéficier de sa haute compétence en Chimie Macromoléculaire.

Nous exprimons notre reconnaissance à Monsieur le Professeur J. COLONGE qui a toujours porté un grand intérêt à notre travail, ainsi qu'à Messieurs les Professeurs J. CHOPIN et Ch. EYRAUD qui ont bien voulu accepter de faire partie de notre Jury.

Nos remerciements vont également à la Société "RHODIACETA" et particulièrement à son Directeur du Service Recherches, Monsieur J. CORBIERE, pour l'aide matérielle qui a permis la réalisation de ce travail.

Nous n'oublions pas ce que nous devons à Messieurs les Professeurs de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon dont l'enseignement et les conseils nous ont été si précieux.

Puissent enfin tous nos camarades de Laboratoires de Freiburg et de Lyon, trouver ici l'expression de notre sympathie.

INTRODUCTION

Après les nombreux travaux de HAWORTH (1), de WILLSTATER et ZECHMEISTER (2), établissant définitivement le principe de la constitution glucosidique de la cellulose, de STAUDINGER, faisant admettre l'idée d'un arrangement macromoléculaire de ces restes glucosidiques (3), et de FREUDENBERG et KUHN, décelant par mesures de la vitesse de formation des groupes aldéhydes l'existence des liaisons β -glucosidiques (4,6), la constitution chimique générale de la cellulose a pu être définie.

Cependant, tous ces examens se heurtaient au fait qu'une analyse très précise de cette macromolécule se révélait difficile. Si l'on pense que le degré de polymérisation moyen de la cellulose native a été jugé de l'ordre d'environ 6000, d'après les travaux récents de SCHULZ, MARX et MEYERHOFF (7,8), il vient de suite à l'esprit la question de savoir si tous les motifs ou bien toutes les liaisons sont bien identiques, et jusqu'à quel point il serait possible de déceler des anomalies. Il est évident que les procédés classiques d'analyse utilisés alors ne pouvaient atteindre la précision de 0,02 % théoriquement nécessaire pour analyser une liaison au milieu de 6000 autres. Alors que par examen cinétique dans H_3PO_4 , au moyen de mesures viscosimétriques, EKENSTAM, puis, STAMM et COHEN (9,10), mirent en valeur l'existence de liaisons se rompant plus facilement, SCHULZ et LOHMANN (11) avec des méthodes plus perfectionnées ne conclurent à aucune différence marquante, trouvant que 99,8 % des liaisons étaient identiques, c'est-à-dire β -glucosidiques.

Il a fallu alors attendre les travaux de SCHULZ et SING (12) sur la dégradation oxydative de la cellulose pour que le problème de l'existence de liaisons plus sensibles se rompant suivant

suyant un autre mécanisme soit définitivement posé. En même temps, SCHULZ et HUSEMANN, introduisant les nouvelles notions d'hétérogénéité et de fractionnement quantitatif, se sont trouvés en mesure d'apporter une preuve indiscutable en faveur de la présence de liaisons plus sensibles trouvées tous les 500 motifs environ. Il était ainsi prouvé qu'il existait non seulement des liaisons plus sensibles envers les oxydants et les acides, mais que celles-ci étaient situées périodiquement au sein des macromolécules (13,21).

Depuis lors, de nombreuses controverses sur ces liaisons ont eu lieu quant à leur nature, à leur formation, et surtout à leur périodicité; SCHULZ et HUSEMANN, par exemple, parlent de périodicité tous les 500 motifs (13,21), SHARPLES et PARISOT, indépendamment l'un de l'autre, tous les 600 (22,23), PACSU tous les 260 (24,25).

Enfin, récemment, au cours des recherches faites par HUSEMANN et SPINGLER (26), il a été trouvé que l'hydrolyse de la cellulose dépendait profondément des conditions opératoires. En effet, la cellulose utilisée (coton type "Carnack B", présentant un maximum d'homogénéité particulièrement élevé pour P^{*}500 se dégradait moins rapidement en absence de O₂, et ceci dans les deux cas d'hydrolyse homogène et hétérogène. Cette dégradation eut lieu avec HCl N/1 pour l'hydrolyse hétérogène et H₃PO₄ 67 % pour l'hydrolyse homogène. Pour parfaire l'absence d'oxygène du milieu opératoire, il fut utilisé un réducteur métallique dans les deux cas :



Les courbes (1) et (2) montrent les résultats obtenus.

Parallèlement à ceci, ils découvrirent que, lors d'une dégradation en présence de O₂, il y avait formation de groupements carboxylique jusqu'à concurrence de 1 COOH/1000 unités glucose; formation qui était évitée en absence de O₂ (courbe 3). Il en fut conclu que ceci était dû aux points sensibles ou "Lockerstellen" existant dans la cellulose, points sensibles qui s'oxydent et se rompent beaucoup plus facilement que les liaisons normales β-glucosidiques. Ces liaisons particulièrement sensibles ne s'oxydent plus en absence de O₂ et de ce fait ne se rompent plus, ce qui a

* Nous avons utilisé l'abréviation D.P. ou P. pour indiquer le "Degré de Polymérisation".

pour effet de ralentir la dégradation et de donner un produit nettement plus hétérogène avec une courbe de distribution se rapprochant de la répartition statistique théorique (courbe 4).

Une explication de la nature chimique de ces points sensibles semblait alors possible. Cependant, afin de contrôler le processus chimique de l'oxydation de ces liaisons particulièrement sensibles, nous avons jugé bon d'examiner de plus près les conditions opératoires suivant lesquelles avaient été faits ces essais. C'est ainsi que nous fûmes amenés à contrôler l'effet des ions métalliques et en particulier cuivriques et cuivreux durant l'hydrolyse de la cellulose. Il est à signaler enfin que, la provision de coton "Carnack B" mise à notre disposition ayant été épuisée, nous avons dû entreprendre nos essais avec une autre variété de coton, dit "Amérique". Au cours de ce travail, nous remarquerons que son comportement n'est pas en tous points identique au coton "Carnack", compliquant quelque peu le présent travail. Un des buts de cette étude a donc été entre autre, d'essayer d'expliquer les différences de ces comportements.

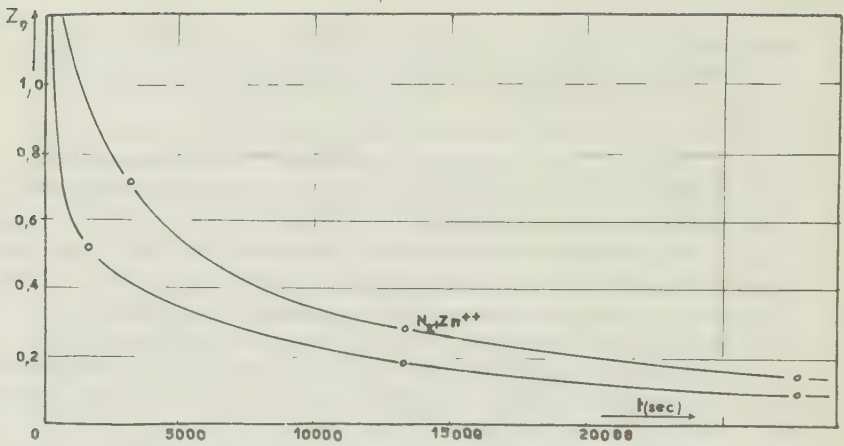


fig.1 - Hydrolyse du coton "Carnack B" en solution dans H_3PO_4
à $27^\circ C$ à l'air et sous N_2
(d'après E.Spangler)

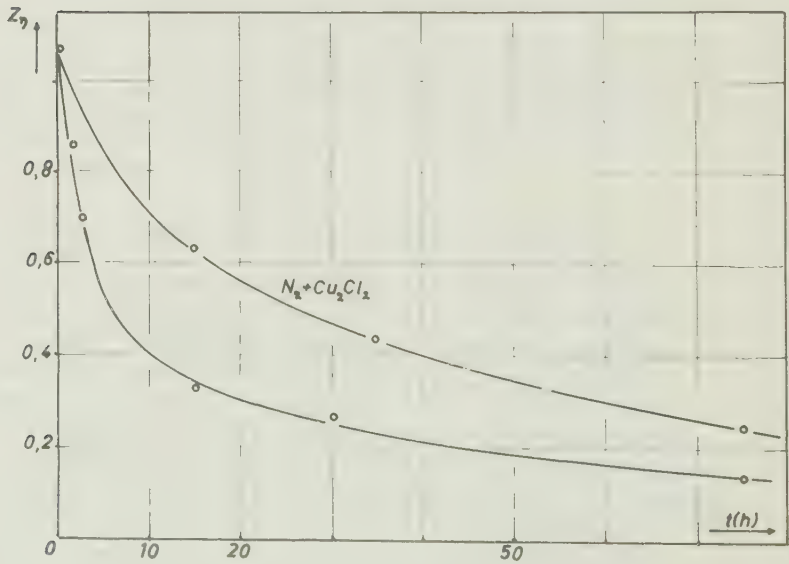


fig.2 - Hydrolyse hétérogène du coton "Carnack B" dans HCl
à $40^\circ C$ à l'air et sous N_2 .
(d'après E.Spangler).

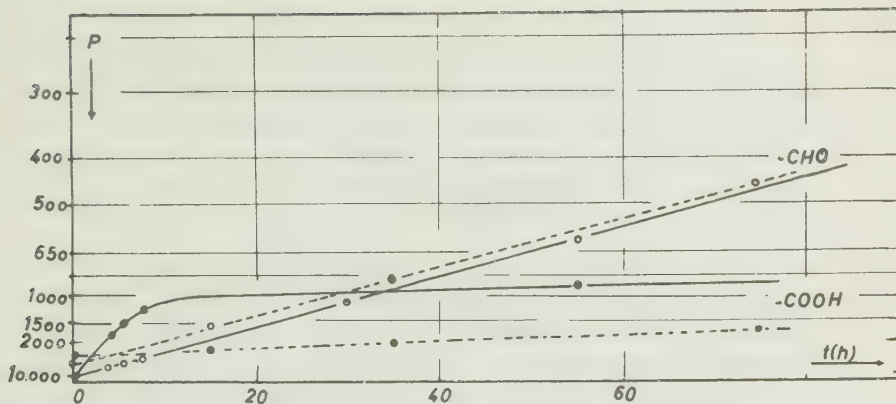


fig.3 - Variation des groupements terminaux au cours de la dégradation du ceton "Carnack B" à 40°C avec HCl N/1

----- sous N_2

— sous O_2

(d'après E.Spangler)

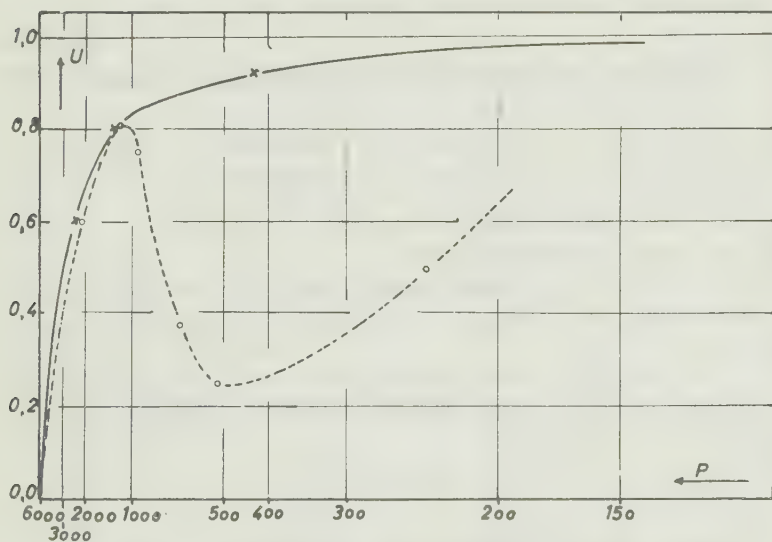


fig.4 - Variation de l'hétérogénéité du ceton "Carnack" au cours de l'hydrolyse avec HCl N/1 à 20°C .

x sous N_2

o sous O_2

(d'après E.Spangler).

EFFET DU CUIVRE

Les essais d'hydrolyse hétérogène dans les différentes conditions opérées par E. SPRINGER (26) ont été de nouveau effectués en essayant d'examiner de plus près les facteurs pouvant influencer cette dégradation. C'est ainsi que nous avons été amenés à séparer l'influence de l'oxygène de l'effet des ions Cu dans le milieu réactionnel. Le coton type "Amérique" nous a servi pour l'exécution de ces différents essais après avoir été purifié suivant la méthode habituelle. (cf. partie expérimentale).

A- Dégradation hydrolytique hétérogène du coton avec HCl N/1 à 20°C

Étude de la cinétique de la dégradation du coton a donc été reprise. On a effectué deux séries d'essais :

1° - en présence de O_2

2° - en présence de N_2 .

Il a été ajouté un réducteur, mais non métallique : traces de glucose (pour éliminer entièrement O_2 du milieu réactionnel)

Nous avons alors constaté que la vitesse de dégradation était exactement la même sous N_2 que sous O_2 (tableau 1 et courbes 5).

t(h) de dégradat.	Z _η sous O ₂	Z _η sous N ₂
5	1,256	
18	0,916	
24		0,900
40	0,843	
50	0,770	
67	0,714	
80		0,626
104	0,552	
118		0,524
188		0,430
230		0,412

Tableau 1.

A 20°, le fait d'opérer en absence de O₂ n'a donc aucune influence.

B - Dégradation hydrolytique avec HCl N/1 à 40°C.

L'expérience précédente est renouvelée à 40°.

1° - Il ressort cette fois-ci une très petite différence dans les vitesses de dégradation à l'air et sous N₂. (tableau 2 et courbes 6). Il a été ajouté aux essais exécutés sous N₂ une petite quantité d'acide ascorbique (réducteur non métallique). D'autres essais ont été effectués avec un peu de FeSO₄ (réducteur métallique). Les résultats sont pratiquement identiques.

Entre la dégradation à l'air et celle sous N₂, il existe les différences suivantes :

t(h) de dégradat.	Z _η sous O ₂	Z _η sous N ₂
3	0,677	0,693
5	0,575	0,595
10	0,447	0,467
20	0,339	0,342

Tableau 2.

Nous nous apercevons donc que, en aucun cas, les différences de vitesses de dégradation obtenues par E. SPINGLER ne sont vérifiées.

2° - Comparaison des vitesses de dégradation sous atmosphère de N_2 . (courbes 7).

Nous avons procédé à 4 séries de dégradation, dont 2 ont déjà été mentionnées :

N_2 pur
$N_2 + FeSO_4$ (traces).
$N_2 +$ acide ascorbique (traces)
$N_2 + Cu_2Cl_2$ (traces).

Les résultats suivants ont été obtenus :

	N_2 pur		$N_2 + Cu_2Cl_2$		
t(h) de dégradat.	3.20	12.30	3.	5.	12.
Z_η	0,656	0,425	0,730	0,636	0,475
	$N_2 + FeSO_4$		$N_2 +$ acide ascorbique		
t(h) de dégradat.	3.20	8.	3.	5.	
Z_η	0,663	0,517	0,703	0,606	

Tableau 3.

Il ressort de ceci, que le Cu_2Cl_2 a une influence très nette sur la dégradation, influence qui n'existe pratiquement pas pour le Fe^{++} , l'acide ascorbique ou le glucose, alors que ceux-ci sont aussi des réducteurs.

3° - Comparaison des vitesses de dégradation à l'air. (courbes 8).

Les mêmes essais ont été renouvelés à l'air avec :

HCl pur
 HCl + FeSO_4
 HCl + CuSO_4 (additionnés de quelques mg.
 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Sans Cu^{++}		Avec Cu^{++}	
t(h) d'hydrol.	Z_η	t(h) d'hydrol.	Z_η
3.	0,663	4.	0,664
9.	0,465	9.	0,510
20.	0,332	20.	0,374
50.	0,200	50.	0,241

Tableau 4.

Alors que Fe^{++} n'a pratiquement pas d'action, Cu^{++} provoque de la même façon, dans ce cas aussi, un ralentissement de l'hydrolyse.

On voit donc que les résultats obtenus par E. SPINGLER sont dus surtout au fait que cette dégradation a eu lieu en présence d'ions cuivre.

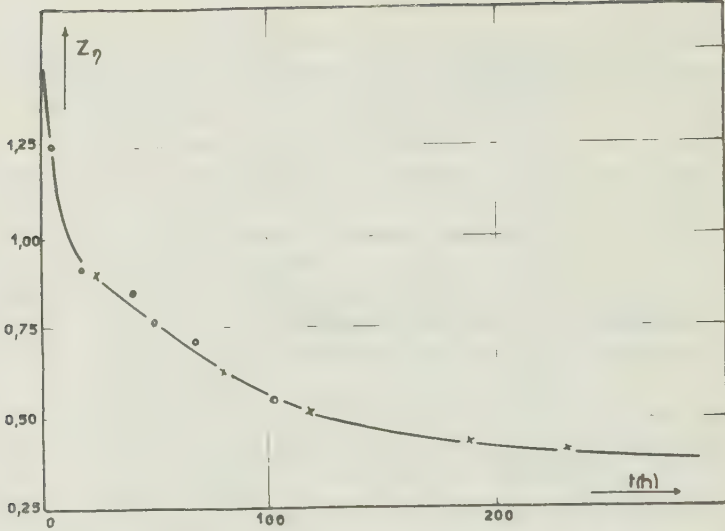


fig.5 - Dégradation du coton "Amérique" avec HCl N/1 à 20°C.

o à l'air x sous N₂

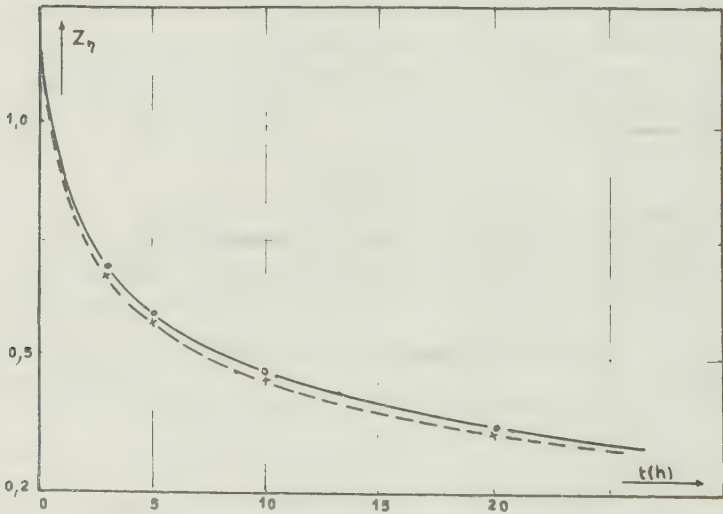


fig.6 - Dégradation du coton "Amérique" avec HCl N/1 à 40°C

o sous N₂ + traces de réducteur non métallique
x à l'air

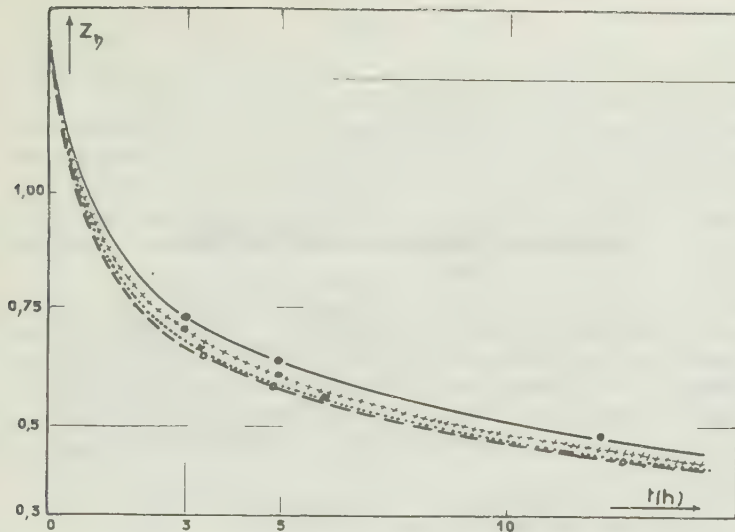


fig.7 - Dégradation du coton "Amérique" avec HCl N/1

à 40°C sous N_2 .

— N_2 seul

--- $N_2 + Fe^{++}$

... $N_2 + ascorbique$

— $N_2 + Cu^{++}$

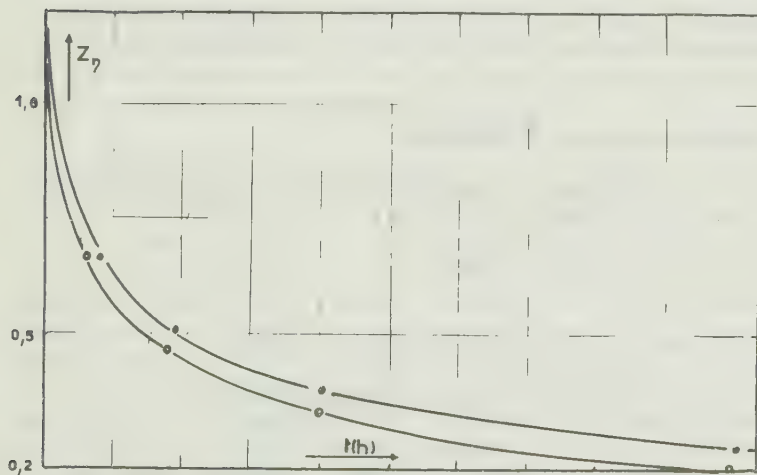


fig.8 - Dégradation du coton "Amérique" avec HCl N/1 à l'air à 40°C.

• avec Cu^{++}

○ sans Cu^{++}

COURBES DE DISTRIBUTION ET HETEROGENEITE

Au cours des remarques préliminaires à cette étude, il a été rappelé le fait que E. SPINGLER avait empêché la rupture des "Lockerstellen" en procédant aux différentes hydrolyses sous N_2 en présence de réducteurs métalliques, ceci ayant pu être affirmé après examen des courbes d'hétérogénéité et de distribution de masse (fig. 4) :

- Croissance continue de l'hétérogénéité de 0 à 1, avec suppression du minimum vers D.P. 1000 et D.P. 500.
- Courbes de distribution présentant une homogénéité statistique.

Il semble donc de première importance de vérifier l'hétérogénéité d'une cellulose dégradée à l'air en présence de traces d'ions Cu^{++} , afin de pouvoir conclure sur la responsabilité des points sensibles dans l'effet mis en valeur précédemment.

I - Détermination de l'hétérogénéité

L'hétérogénéité s'exprime, par définition, selon l'équation définie par SCHULZ (27) :

$$U = \frac{P_w}{P_n} - 1$$

$$\text{avec } P_w = \text{D.P. moyen en poids} = \sum_{i=1}^{\infty} P_i \cdot m_i$$

$$P_n = \text{D.P. moyen en nombre} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{\infty} (m_i/P)} \quad (28)$$

P étant le D.P. correspondant à une masse homogène m_p .

Comme SCHULZ l'a admis (29, 30), l'hétérogénéité croît régulièrement de 0 à 1 pour une substance dont toutes les liaisons se rompent avec une égale probabilité. Si la macromolécule présente des liaisons plus sensibles, réparties régulièrement dans la chaîne la courbe présentera un minimum d'autant plus prononcé que ces liaisons se rompent avec une vitesse plus rapide (14).

Le D.P. moyen en poids est obtenu normalement directement à l'aide de mesures des constantes de diffusion et de sédimentation à l'ultracentrifuge ; plus faciles et plus rapides sont les mesures de $Z\eta$ dans un viscosimètre répondant aux normes proposées par SCHULZ (31). (Gradient de vitesse du liquide fixé à 10^3 sec^{-1}). Le D.P. en est déduit par comparaison avec les mesures à l'ultracentrifuge, livrant l'équation empirique : (17, 7, 32-34).

$$Z\eta = 1,8 \cdot 10^{-4} \cdot P^{0,90} \quad (\text{nitrocellulose dans l'acétone})$$

$$Z\eta = 0,68 \cdot 10^{-4} \cdot P^{0,90} \quad (\text{cellulose dans le cuoxam.})$$

Le D.P. moyen en nombre dépend naturellement de l'hétérogénéité de la substance et est habituellement déterminé par osmométrie. La méthode par détermination des groupes terminaux s'étant révélée, au cours de ces dernières années, comme donnant des résultats corrects dans des délais bien plus courts, elle sera employée de préférence à l'osmométrie. Parmi les nombreux procédés applicables à ces dosages (35-38), deux ont été retenus pour être particulièrement faciles et exacts :

Il s'agit :

- du réactif de Girard + acide picrique pour le dosage des -CHO (39)
- du bleu de méthylène pour le dosage des -COOH (40).

Dans la suite de ce paragraphe, seuls les groupes -CHO ont été déterminés. Nous avons donc simultanément effectué deux séries d'hydrolyse avec et sans Cu^{++} dans HCl N/1 à 40°C. Après hydrolyse, une partie fut utilisée pour déterminer le $Z\eta$, l'autre partie a été traitée avec le réactif de Girard en milieu tamponné au borate à pH 8,5 formant un chlorure d'hydrazone. Après échange du chlorure contre l'anion picrique une mesure calorimétrique permet d'indiquer la quantité de -CHO présente, donnant P_{CHO} , c'est-à-dire le D.P. rapporté à 1 -CHO.

Nous avons obtenu les résultats exprimés dans le tableau 9 et la figure 16, qui mettent en évidence les faits suivants :

- la cellulose examinée présente un minimum d'hétérogénéité à D.P. 1000 et non à 500.
- la rupture de ces liaisons sensibles à D.P. 1000 se trouve supprimée lorsque l'hydrolyse a lieu en présence de Cu^{++} .

t(h) de dégradat.	Sans Cu^{++}			Avec Cu^{++}		
	P_w	P_n	U	P_w	P_n	U
0.(+)	4600	3600	0,27	4600	3600	0,27
6.	2100	1450	0,45			
7.10				2050	1280	0,60
9.45	1550	1290	0,20			
10				1850	1170	0,57
15.45	1230	1045	0,18			
19.20				1300	790	0,64
20.05	1170	1032	0,13			
20.30	1100	910	0,20			
30.				1080	650	0,65
30.10	875	672	0,30			
39.35	725	510	0,42			
47.45	650	461	0,41			
55.	560	370	0,48			
57				730	420	0,74
63.15	525	352	0,49			

Tableau 9

(+) Il est à remarquer que pour obtenir la valeur du P_n du coton non traité, on a procédé à un traitement réducteur préalable suivant les données de FRANK et HEAD (41), ayant pour but de réduire le plus possible les groupes $-\text{CHO}$ situés à l'inférieur de la chaîne macromoléculaire sans toucher aux groupes terminaux. (solution de NaBH_4 à 0,02 mole/litre).

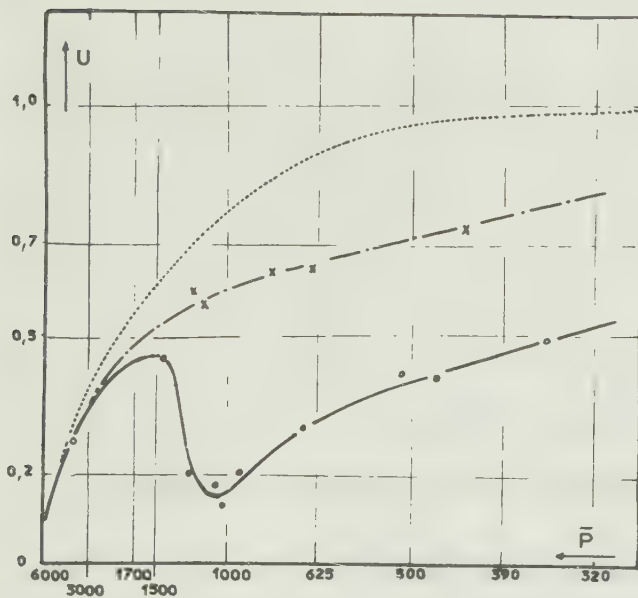


Fig. 16 - Courbes d'hétérogénéité de la cellulose dégradée hydrolytiquement avec HCl N/1 à 40°C

- avec Cu x

- sans Cu o

..... Hétérogénéité théorique suivant Schulz admettant une répartition de masse statistique.

II - Courbes de distribution

Afin d'avoir des renseignements plus précis sur la distribution du P.M., il est nécessaire de procéder aux fractionnements des substances intéressées, c'est-à-dire de séparer le mieux possible les masses possédant des D.P. différents. Après un fractionnement correct, on peut envisager les fractions comme ayant une homogénéité suffisante pour être considérée comme parfaite. Il sera alors possible d'obtenir une courbe de répartition de masse répondant à l'équation

$$I(p) = \int_0^{\infty} m(p) dp \quad \text{selon la théorie démontrée par SCHULZ (42,44).}$$

Pour la même fraction, la valeur de $I(p)$ sera :

$$I(p) = \sum_{i=1}^{k-1} m_i + \frac{m_k}{2}$$

La courbe $m(p)$ sera obtenue par différenciation.

Remarques au sujet du fractionnement

Avant d'aborder l'étude des courbes de distribution, il nous a semblé indispensable de savoir si l'on pouvait accorder une confiance suffisante à ce mode de recherche et jusqu'à quel point les renseignements transmis par le fractionnement peuvent avoir une valeur sure.

Il se pose en effet deux questions capitales pour la suite de cette étude :

- 1° - Un fractionnement, tel que nous l'opérons, est-il suffisamment reproductible pour transmettre des résultats vrais ?
- 2° - Les différents paliers donnés par une courbe intégrale de distribution correspondent-ils réellement à des fractions particulièrement homogènes ?

1° - Pour répondre à la première question, une même substance fut fractionnée deux fois, dans les mêmes conditions. Nous avons obtenu les résultats exprimés dans les tableaux 5 et 6 et les courbes de distribution 9 et 10.

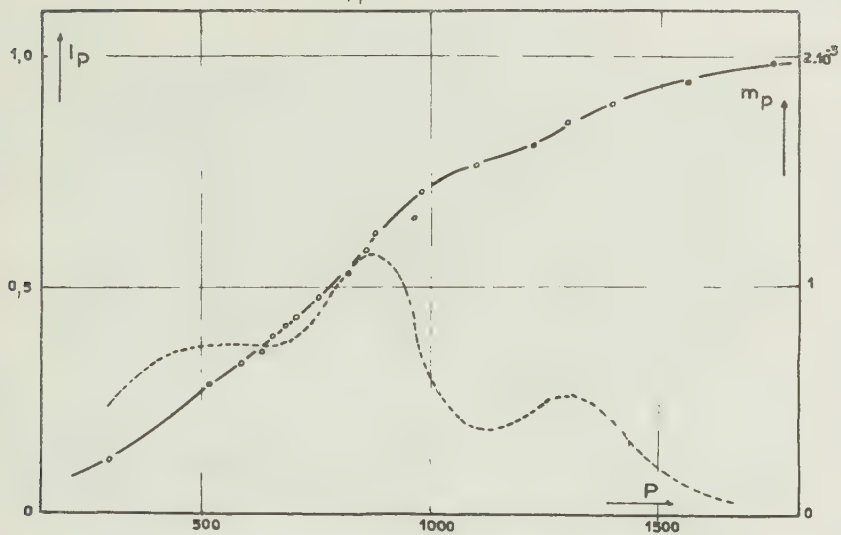


fig.9 - Courbes de distribution intégrale et différentielle
n°1.

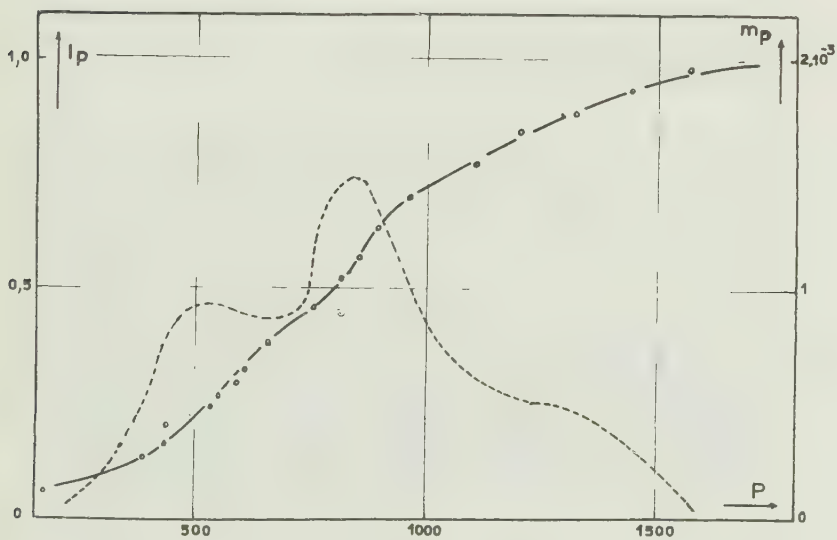


fig.10 - Courbes de distribution intégrale et différentielle
n°2.

Il en ressort clairement que le fractionnement opéré est reproductible. Les deux intégrales de distribution ont exactement le même aspect. Par examen des courbes de distribution de masse, on constate que les maxima se situent exactement au même D.P. Si l'on superpose les valeurs obtenues dans les deux courbes précédentes, on obtient une courbe dont l'aspect est encore identique aux précédentes. Un certain écart ($\approx 5\%$) ne se manifeste que dans les domaines inférieurs à D.P. 600 et supérieurs à 1400. (courbes 14). De toute façon, il reste inférieur au pourcentage habituel des parties homogènes découvertes dans les différentes substances.

2° - Afin de contrôler l'efficacité du fractionnement et de prouver l'existence de fractions particulièrement homogènes, nous avons entrepris un sous-fractionnement de mélanges de fractions.

Les deux cas suivants sont alors à considérer :

a) les fractions en question sont constituées par une quantité de substances particulièrement homogènes. C'est le cas de fractions se situant vers D.P. 500 et 1000 dans une courbe de distribution présentant des paliers à 500 et à 1000. Par mélange de telles fractions et par un nouveau fractionnement, on doit donc obtenir deux paliers bien distincts.

C'est pourquoi nous avons tout d'abord fractionné des essais connus pour présenter des parties homogènes à 500 et à 1000. Puis les deux fractions de 500 et de 1000 furent mélangées et de nouveau fractionnées ; deux essais différents ont été opérés avec deux substances différentes afin d'avoir un résultat incontestable. Les résultats de ces deux sous-fractionnements sont exprimés dans les tableaux (7) ; ce qui donne les courbes de distribution 11 et 12. Il est clair que les courbes obtenues présentent un palier à D.P. 500 et 1000, ce qui prouve donc l'efficacité du fractionnement. De plus, par comparaison avec les courbes de distribution de Gauss il est possible de calculer l'hétérogénéité de ces fractions. D'après la loi du calcul des probabilités de Richard de Mises, la fonction de distribution de masse se laisse exprimer en première approximation par une courbe de Gauss de la forme :

$$m_P = \frac{1}{\sqrt{\pi} \sigma^2} \cdot e^{-\frac{(P-P_n)^2}{2\sigma^2}} \quad \text{avec} \quad \sigma^2 = P_n P_w - P_n^2 = P_n^2 \cdot U$$

P = D.P. correspondant à une masse m_P

P_n = D.P. moyen en nombre

$$U = \frac{P_w}{P_n} - 1 = \text{hétérogénéité.}$$

$$m_P = \frac{1}{\sqrt{\pi} P_n^2 U} \cdot e^{-\frac{(P-P_n)^2}{2 P_n^2 U}}$$

Par intégration, on obtient la fonction intégrale de distribution de masse :

$$H_P = \int_0^P m_P dP$$

Si l'on substitue $\frac{P-P_n}{\sigma}$ par X , la fonction de Gauss citée précédemment s'écrit suivant la forme habituelle, dont les valeurs sont trouvées dans les tables .

Alors :

$$H_P^i = g_i \cdot \Phi_i(X) = g_i \cdot \Phi_i\left(\frac{P-P_n^i}{\sigma}\right) = g_i \cdot \Phi_i\left[\frac{1}{\sqrt{U}} \cdot \left(\frac{P}{P_n} - 1\right)\right]$$

g_i = pourcentage de la masse m_i

Dans le cas du mélange de deux fractions 1 et 2, on a la fonction de distribution de Gauss suivante :

$$\Phi(X) = g_1 \cdot \Phi(X_1) + g_2 \cdot \Phi(X_2)$$

On obtient ainsi suivant les valeurs données arbitrairement à U , les courbes de distribution de Gauss de la figure 13. Par comparaison graphique avec les courbes obtenues expérimentalement, on en déduit une hétérogénéité de 0,03 pour les deux fractions du fractionnement 1 et de 0,01 pour la fraction supérieure et 0,03 pour l'inférieure du fractionnement 2.

b) Par contre, des fractions possédant une homogénéité normale, doit résulter une courbe de distribution beaucoup plus statistique. Pour pouvoir conclure sur des résultats pratiques, nous avons fractionné le mélange de deux fractions de D.P. 270 et 650. Les résultats sont les suivants : (tableau 8).

N°	D.P.	% m	I(P)
1	196	7,5	3,75
2	250	29,5	22,25
3	440	13,2	43,5
4	550	9,3	55,3
5	638	6,8	62,9
6	710	5,4	69,0
7	773	8,0	75,7
8	879	15,2	87,2
9	1007	5,1	97,5

Tableau 8

Fractionnement d'un mélange de deux
fractions de D.P. 270 et 650.
(proportions 3/7)

En utilisant la fonction de distribution de Gauss, il est de même possible de calculer l'hétérogénéité de telles fractions, que nous trouvons être de 0,02 pour l'inférieure et de 0,16 pour la supérieure. Comme il était à prévoir, il est nettement visible que la fraction D.P. 250 est aussi très homogène par suite de la rupture de certaines liaisons sensibles à 250, tandis que celle de D.P. 650 possède une hétérogénéité beaucoup plus grande (presque 10 fois) correspondant à une rupture statistique normale.

On peut donc en conclure que ces méthodes de fractionnement se sont révélées d'une efficacité suffisante pour permettre de leur attribuer une réelle confiance dans la suite de ce travail.

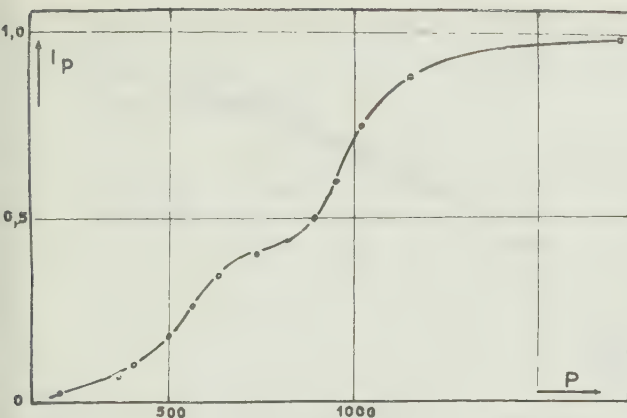


fig.11 -
 Courbe intégrale
 de distribution
 d'un mélange de
 2 fractions
 D.P. 560
 IOIO
 (mélange 0,8/1,2)

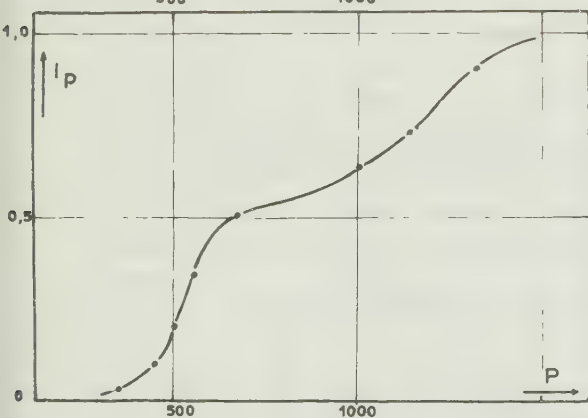


fig.12 -
 Courbe intégrale
 de distribution
 d'un mélange de
 2 fractions
 D.P. 540
 IO90
 (mélange 1/1)

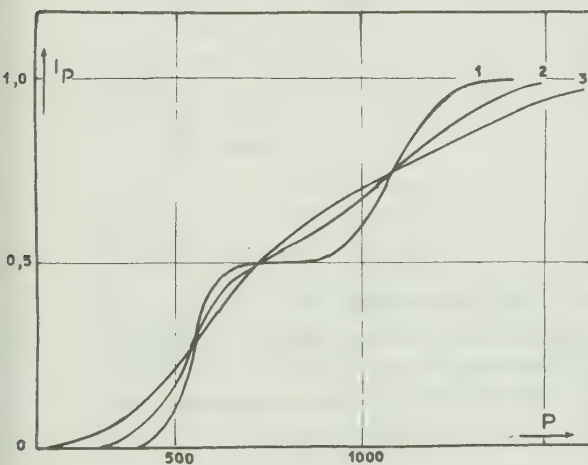


fig.13 -
 Courbe théorique
 de distribution
 de Gauss, avec les
 hypothèses suivantes:

- 1 - $U = 0,01$ (1/1)
- 2 - $U = 0,04$ (1/1)
- 3 - $U = 0,1$ (1/1)

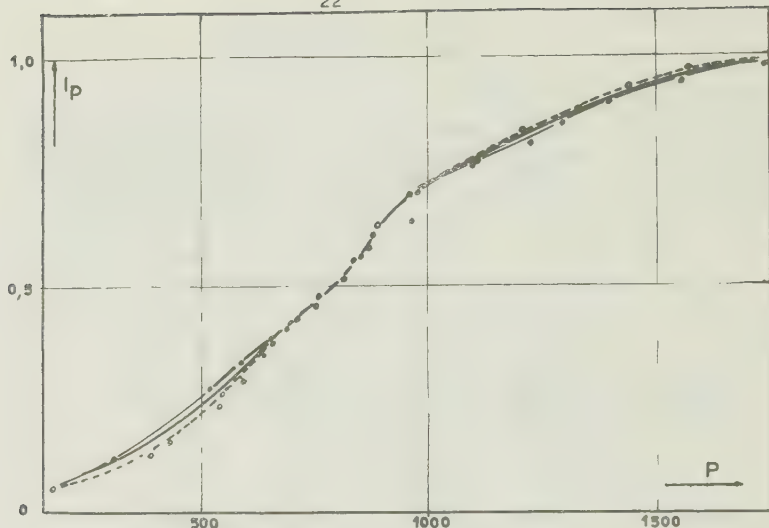


fig.14 - Superposition des courbes intégrales de distribution n°1 et 2 (fig.9 et 10) avec la courbe résultant de la moyenne obtenue.

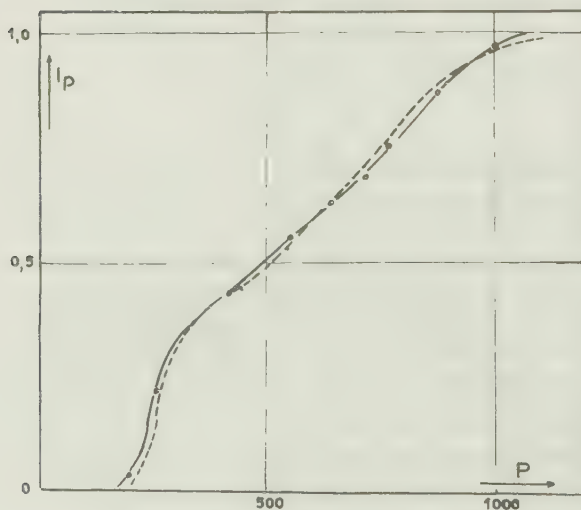


fig.15 - Courbes intégrales de distribution d'un mélange de 2 fractions D.P. $\begin{matrix} 270 \\ 650 \end{matrix}$ (mélange 0,3/0,7)

En pointillé, la courbe de distribution de Gauss, calculée selon les données suivantes:

$P_1=270, U_1=0,02$ à 30% - $P_2=650, U_2=0,06$ à 70%

Résultats obtenus.

Les deux cas d'hydrolyse par HCl N/1 avec et sans Cu^{++} à 40° ont été repris. Après hydrolyse (tableau 10), le coton a été nitré, stabilisé puis fractionné dans l'acétone dans les conditions habituelles. (cf. partie expérimentale).

Sans Cu^{++}	Avec Cu^{++}
I - $Z_p = 0,375$ (dégrad. 16 h)	$Z_p = 0,392$ (dégrad. 18 h)
II - $Z_p = 0,200$ (dégrad. 50 h)	$Z_p = 0,238$ (dégrad. 50 h)

Tableau 10

Le D.P. de chaque fraction a été mesuré ensuite dans l'acétone. Les tableaux 11-14 ont été obtenus, donnant les figures 17-20.

Nous en déduisons les conclusions suivantes :

1° - La cellulose de coton type "Amérique" étudiée ici présente dans sa chaîne macromoléculaire des liaisons plus sensibles à l'hydrolyse que les liaisons normales β -glucosidiques. Celles-ci se retrouvent principalement tous les 1000 motifs de base et moins fréquemment tous les 250 motifs. En particulier, il n'a été trouvé aucune homogénéité particulière pour un D.P. de 500. Il existe donc une légère différence de constitution entre le coton "Amérique" et le coton "Carnack"

2° - Lorsque l'hydrolyse a été conduite en présence d'ions Cu^+ ou Cu^{++} , à l'air ou sous N_2 , les courbes de distribution obtenues ne présentent plus aucun palier ni à D.P. 1000 ni à D.P. 250, donnant une répartition de masse statistique. Les points sensibles ne se rompent donc plus préférentiellement. C'est donc une preuve que les ions de cuivre jouent le rôle d'un inhibiteur complet dans le mécanisme de rupture de ces points sensibles.

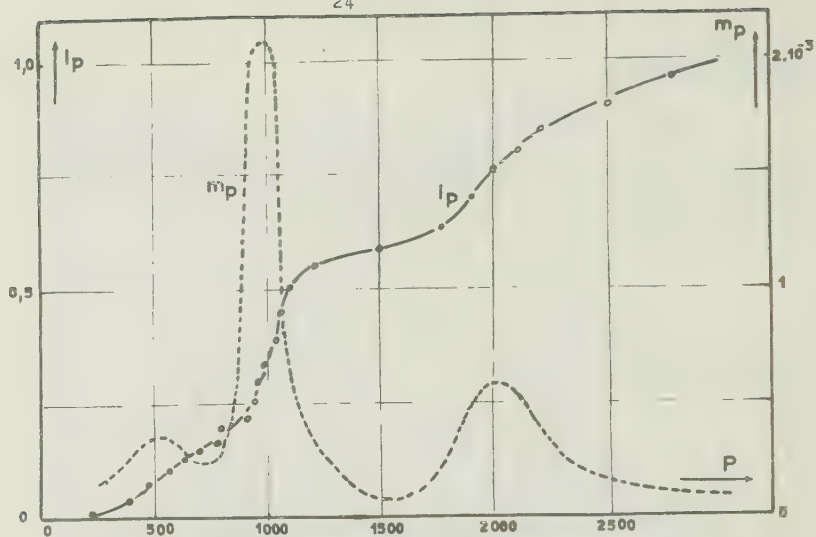


fig.17 - Courbe de distribution du ceton "Amérique" après hydrolyse pendant 16 h. dans HCl N/1 sans présence de Cu^{++} à 40°C .

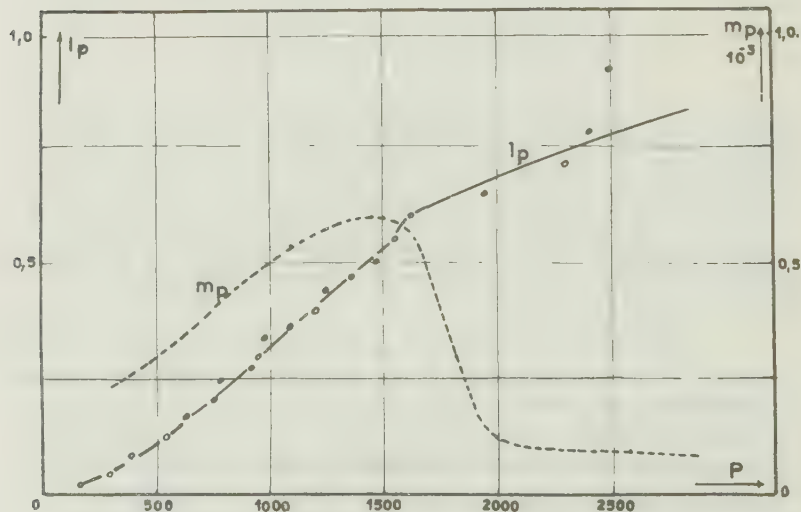


fig.18 - Courbe de distribution du ceton "Amérique" après hydrolyse pendant 18 h. dans HCl N/1 avec Cu^{++} à 40°C .

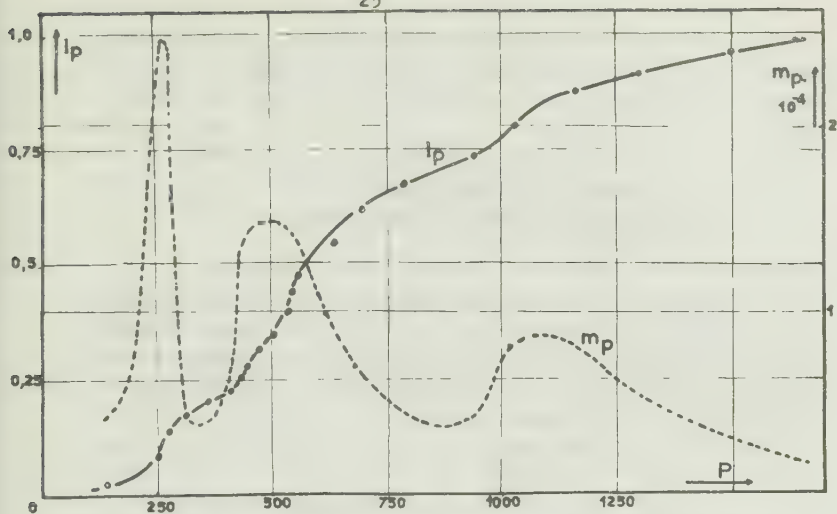


fig.19 - Courbe de distribution du ceton "Amérique" après hydrolyse pendant 50 h. dans HCl N/1, sans présence de Cu^{++} , à 40°C .

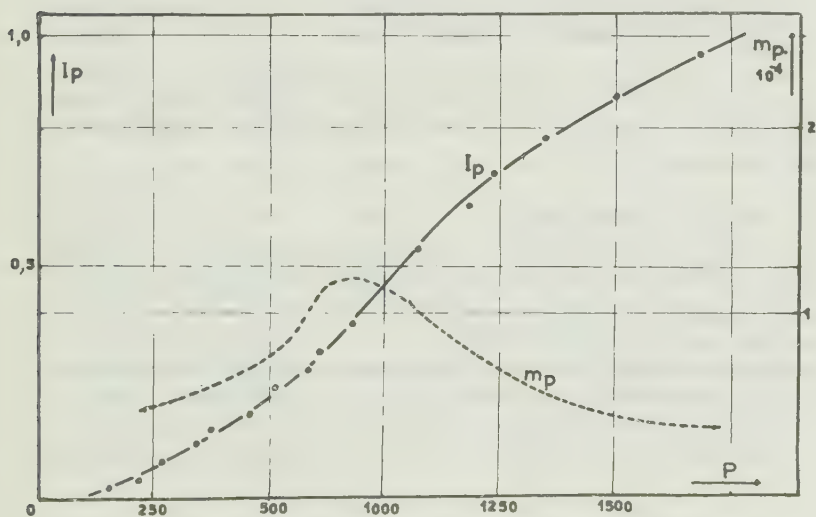


fig.20 - Courbe de distribution du ceton "Amérique" après hydrolyse pendant 50 h. avec HCl N/1, avec Cu^{++} , à 40°C .

ETUDE DE L'EFFET DU CUIVRE
APRES DIFFERENTES MODIFICATIONS CHIMIQUES.

L'effet que peuvent avoir différents prétraitements sur "l'effet du Cu" durant l'hydrolyse a été étudié au cours de cette partie. Il semble intéressant en effet de savoir si une fibre cellulosique qui présente un "effet au Cu" peut le conserver ou le perdre après des traitements comme :

- Réduction
- Oxydation
- Irradiation aux rayons U.V.
- Action de la chaleur.

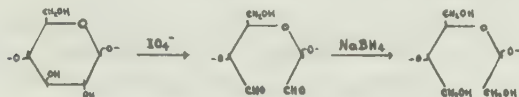
Il est évident que tous ces traitements (particulièrement les traitements oxydants) ont été opérés de telle façon que leur action reste douce et n'apporte pas de grosses modifications (dégradation) dans la chaîne macromoléculaire. Seul, le sens dans lequel cette modification a été apportée, nous a semblé intéressant à retenir.

Cependant, pour compléter cette étude, et pour contrôler l'efficacité de ces traitements, nous avons, avant et après chaque traitement, déterminé la teneur des fibres en groupes carbonyle et carboxyle.

A - Action des réducteurs

Le réducteur utilisé fut le borohydrure de sodium. Il est habituellement employé pour réduire les fonctions carbonyle, et cela de façon sélective. Pour la cellulose, il a été trouvé deux actions bien différentes du NaBH_4 , suivant la concentration à laquelle on opère. MELLER a été l'un des premiers à étudier sérieusement son action et son emploi (45,46). Il a été ainsi démontré que le borohydrure de sodium, à la concentration de 0,02 M/L, pH 8 à 20° dans l'eau pendant 24 h, réduisait entièrement les groupes

aldéhyde d'une cellulose oxydée soit avec HClO alcalin, soit avec $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, soit avec NaIO_4 , augmentant ainsi considérablement la stabilité de ces oxycelluloses aux traitements alcalins (47) :



Récemment, FRANK et HEAD ont étudié l'effet des différentes concentrations de NaBH_4 sur la cellulose. Il a été ainsi utilisé une concentration de 0,01 à 0,03 mole/L de NaBH_4 pour réduire presque exclusivement les groupes $-\text{CHO}$ de la cellulose situés à l'intérieur de la chaîne, c'est-à-dire, provenant d'une oxydation quelconque (48, 49), pendant qu'une concentration dix fois plus élevée (0,2 mole/L) était nécessaire pour réduire les groupes $-\text{CHO}$ situés en bouts de chaînes, provenant de la rupture de la macromolécule (41).

Nous avons procédé aux trois séries d'essais suivants :

- 1- Réduction avec NaBH_4 - 0,02 mole/l - 24 h - 20° dans H_2O (50)

Les groupes $-\text{CHO}$ situés à l'intérieur des chaînes polyglucosidiques sont alors préférentiellement réduits en $-\text{CH}_2\text{OH}$, suivant le tableau 15. Après réduction, lavage avec H_2O , puis CH_3COOH dilué pour détruire NaBH_4 en excès et enfin avec H_2O , il a été alors procédé à une dégradation normale avec et sans Cu^{++} , dans HCl N/1 à 40°C . (tableau 16).

t(h) de dégradat.	Z_η avec Cu^{++}	Z_η sans Cu^{++}
4.15	0,645	0,600
4.30	0,620	0,560

Tableau 16

	P_{CHO}	P_{COOH}
avant traitement	2150	1300
après traitement	2550	1300

Tableau 15

2 - Réduction avec NaBH_4 - 0,03 mole/l - 3 h - 20° dans l'éthanol (51)

Il semble que les groupes -CO- soient alors préférentiellement réduits en -CHOH-. Lavage comme précédemment et dégradation avec HCl N/1 à 40° avec et sans Cu^{++} pendant 3 h 30. Les D.P. suivants ont alors été obtenus :

Z_η ++ avec Cu^{++}	Z_η ++ sans Cu^{++}
0,700	0,615
0,654	0,616

Tableau 17

	P_{CHO}	P_{COOH}
avant traitement	2000	1300
après traitement	2200	1275

Tableau 18

3 - Réduction avec NaBH_4 - 0,2 mole/l - 24 h - 20° - dans H_2O (41)

D'après FRANK et HEAD, tous les groupes -CHO- sans distinction sont alors réduits. On a obtenu les résultats exprimés dans les tableaux 19 et 20.

Z_η ++ avec Cu^{++}	Z_η ++ sans Cu^{++}
0,604	0,560
0,595	0,548

Tableau 19

	P_{CHO}	P_{COOH}
avant traitement	2050	1300
après traitement	6000	1400

Tableau 20

On constate donc que, dans tous les cas, après ces traitements réducteurs, les ions Cu^{++} provoquent toujours le même ralentissement de l'hydrolyse.

B - Action des oxydants

Nous avons essayé d'oxyder par différents moyens le céton "Amérique" et ensuite de l'hydrolyser avec et sans Cu^{++} . Les différents essais sont les suivants :

1 - Essais d'oxydation avec NaIO_4

L'oxydation a été conduite d'une manière identique à celle employée par E. SPINGLER. Oxydation en milieu alcalin pour éviter toute dégradation.

Pour 1 g de cellulose, il a été ajouté : 1,4 mg NaIO_4 avec 1,5 g NaOH + 0,5 g NaHCO_3 - 48 h à 37° .

Outre l'oxydation normale des α -glycols en aldéhydes, il y aurait aussi formation de groupes à un degré d'oxydation supérieure (fonction cétones ?) provenant de fonctions intérieures à la chaîne et sensibilisation de ces liaisons (en particulier un traitement oxydant alcalin avec CuSO_4 les romprait systématiquement pour donner un D.P. étonnement bas (26).

Après hydrolyse pendant 3 h 35, les mesures de viscosité ont donné :

Z_η avec Cu^{++}	Z_η sans Cu^{++}
0,636	0,638
0,660	0,653

Tableau 21

	P_{CHO}	P_{COOH}
avant traitement	2000	1300
après traitement	1880	1250

Tableau 22

On s'aperçoit donc que les ions Cu^{++} n'ont plus aucune influence sur la vitesse d'hydrolyse, bien que le nombre de groupes carboxylique et surtout carbonyle n'ait guère augmenté, ce qui prouverait que les points sensibles se seraient modifiés autrement que par une simple oxydation chimique, qui, elle, aurait provoqué l'abaissement des P_{CHO} ou P_{COOH} à 1000 environ.

2 - Essais d'oxydation avec NO₂

L'oxydation conduit alors théoriquement à l'oxydation du C₆ en groupement carboxylique (52 - 53).

Naturellement, l'oxydation n'a été que très légère, Il n'a été recherché qu'une légère modification de la chaîne cellulosique dans le sens d'une oxydation du C₆. Pour ceci, il a été utilisé une très faible quantité de NO₂, obtenue par dissolution dans CCl₄ jusqu'à avoir une couleur jaune très claire (tableau 24). L'action de NO₂ a été contrôlée, en plus des valeurs exprimées dans le tableau 24, par la stabilité des celluloses ainsi obtenues en milieu alcalin (dont l'étude sera reprise plus tard). La cellulose, mercerisée après un tel traitement, a encore montré un D.P. de 4480.

On a, après 18 h de dégradation avec HCl N/1, à 40° les résultats suivants : (tableaux 23 et 24)

Z _η avec Cu ⁺⁺	Z _η sans Cu ⁺⁺
0,362	0,369
0,345	0,355

Tableau 23

	P _{CHO}	P _{COOH}
avant traitement	2150	1300
après traitement	1000	970

Tableau 24

Là aussi, l'effet du Cu a donc disparu.

3 - Essais d'oxydation avec O₃

L'ozone utilisé a été obtenu par action de P blanc sur H₂O. Un léger courant d'air a entraîné le gaz à travers une petite colonne de fibres de coton pendant 1 h. Le coton a été laissé une nuit en contact avec cette atmosphère. Après 11 h 20, de dégradation avec HCl N/1 à 40°, on a obtenu les résultats suivants (tableau 25) :

Z_η avec Cu^{++}	Z_η sans Cu^{++}
0,437	0,417
0,413	0,410
0,425	0,430

Tableau 25

	P CHO	P COOH
avant traitement	2150	1300
après traitement	2000	1060

Tableau 26

Dans tous ces essais, les vitesses d'hydrolyse avec et sans Cu^{++} se révèlent donc rigoureusement identiques.

4 - Essais d'oxydation de la cellulose réduite par NaBH_4

Il a semblé intéressant de voir si une cellulose qui a été réduite par NaBH_4 et dont l'hydrolyse présente un ralentissement avec Cu^{++} , le perd par oxydation ultérieure.

Réduction par NaBH_4 - 0,2 mole/l - 24 h - 20°

Oxydation avec NaIO_4 - 1,4 mg avec 1,5 g NaOH + 0,5 g NaHCO_3
pour 1 g de cellulose.

La dégradation à laquelle on a procédé ensuite, a donné les résultats suivants : (tableau 27)

t(h) de dégradat.	Z_η avec Cu^{++}	Z_η sans Cu^{++}
4 h	0,594	0,581
	0,584	0,569

Tableau 27

L'effet du Cu^{++} a donc encore disparu.

L'opération inverse a été examinée :

5 - Réduction avec NaBH_4 de la cellulose oxydée par NaIO_4

L'oxydation et la réduction ont été faites exactement comme précédemment. Après dégradation, les mesures viscosimétriques ont donné :

Z_v avec Cu^{++}	Z_v sans Cu^{++}
0,710	0,716
0,725	0,742

Là aussi, les ions Cu^{++} n'ont donc plus aucun effet.

Il n'est donc pas possible de réobtenir un effet avec le Cu à partir du moment où les fibres ont été soumises à un traitement oxydant, même si celui-ci est suivi d'une réduction tendant à annuler l'oxydation opérée.

Enfin, il est à remarquer qu'après tous ces traitements oxydants, les vitesses d'hydrolyse n'ont pratiquement pas été modifiées.

C - Action des rayons U.V.

Nous avons utilisé des rayons plus ou moins riches en courtes longueurs d'onde ; c'est-à-dire qu'une partie du coton a été irradiée avec les rayons d'une lampe basse pression, une autre partie avec ceux d'une lampe haute pression. Il est connu, en effet, que les rayons d'une lampe à mercure basse pression sont beaucoup plus riches en courtes longueurs d'onde, pendant que la lampe haute pression provoque un effet beaucoup moins puissant et plus comparable aux rayons solaires.

Avec une lampe basse pression (maximum spectral à $300m\mu$) la dégradation de la cellulose ne serait qu'une simple photolyse indépendante des conditions extérieures, avec un rendement quantique de 1, tandis que la lampe haute pression avec un maximum à $400m\mu$ provoquerait une dégradation dépendant profondément du milieu ambiant (t° , humidité, catalyseurs, O_2) avec un rendement quantique beaucoup plus réduit (54) (55).

Nous avons donc tout d'abord contrôlé l'efficacité des radiations riches en courtes longueurs d'onde. Une irradiation de 7 h, avec une lampe basse pression à mercure S 500, suffit pour dégrader presque totalement le coton. Les mesures viscosimétriques suivantes ont été effectuées après des temps d'exposition croissants, à 23 cm de la source lumineuse (tableau 29). D'où la courbe 21.

Tableau 29

Z_p	$t(h)$ de dé- gradation.
0,713	1.
0,380	4.
0,275	6.20
0,250	18.
0,155	40
0,125	56.

Il est à remarquer avec quelle rapidité la dégradation se produit jusqu'à un Z_p de 0,275. Après 0,275, le ralentissement est considérable.

Ce phénomène est particulièrement visible lorsque l'on porte $1/P$ en fonction du temps d'exposition $t(h)$, contrairement à ce que l'on avait constaté jusqu'à présent pour les différents dérivés cellulosiques.

On constate que la cellulose se dégrade suivant deux vitesses bien déterminées, d'une façon analogue aux dégradations acide ou oxydante. En admettant une réaction de dégradation se produisant cinétiquement suivant le premier ordre (56,57), les constantes de vitesses peuvent en être facilement déterminées, d'après les calculs de EKENSTAM puis de SCHULZ et LOHMANN (9,11)

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{P_a} - \frac{1}{P_t} \right)$$

avec : t = temps de dégradation

P_a = D.P. moyen en Nb. initial.

P_t = D.P. moyen en Nb. après un temps de dégradation t .

En tenant compte du fait que vers $Z_p \approx 0,63$ et 0,115; les produits obtenus ont approximativement une hétérogénéité de 0,7; on a : $P_a = 5000$ et $P_{t1} = 1400$; $P_{t2} = 220$;

ce qui donnerait :

$$k_1 = 5,5 \cdot 10^{-6}$$

$$k_2 = 0,8 \cdot 10^{-6}$$

deux processus de dégradation avec deux constantes de vitesse différentes.

Il est à remarquer que l'hétérogénéité admise de 0,7 ne peut plus être valable aux alentours d'un D.P. de 500. Comme le montrera la courbe de distribution présentée par la suite, l'hétérogénéité doit être alors de l'ordre de 0,4. C'est ainsi qu'a été calculé $\bar{P}$ pour un Z_p de 0,3 dans la figure 22.

Il est donc intéressant de constater que ce qui a été trouvé jusqu'à présent pour la dégradation acide (hydrolyse) est aussi valable pour la dégradation aux rayons U.V., c'est-à-dire que la pure application mathématique des formules de constantes d'hydrolyse laisserait envisager la possibilité d'une mise en valeur d'une vitesse de dégradation presque dix fois plus grande pour certaines liaisons. Mais il est évident que la dégradation ayant eu lieu en milieu très hétérogène, la morphologie des fibres doit jouer, dans ce cas, un rôle non négligeable.

1 - Lampe U.V. basse pression à mercure S 500

Son maximum spectral se situe vers 350-300m μ . D'après les essais précédents, la cellulose a été légèrement prétraitée de telle façon qu'il ne se produise pratiquement aucune dégradation. Celle-ci a eu lieu sans filtre à une distance de 25 cm environ, pendant 20 mn. Les rayons U.V. ne pouvant guère pénétrer à plus de 10 μ dans les fibres, elles ont été étalées le mieux possible et retournées plusieurs fois, de façon à ce que l'action de U.V soit le plus possible homogène.

Après dégradation avec HCl N/1, les mesures de viscosité ont donné les résultats exprimés dans le tableau 30

t(h) de dégradat.	Z_p avec Cu ⁺⁺	Z_p sans Cu ⁺⁺
0	1,20	1,20
12	0,395	0,388

Tableau 30

	P CHO	P COOH
avant traitement	2200	1250
après traitement	2050	850

Tableau 31

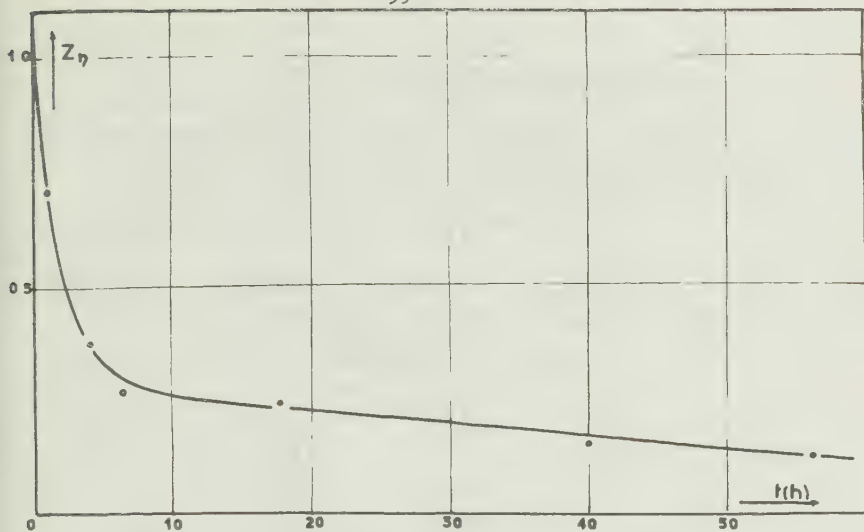


Fig. 21 -- Dégradation du coton "Amérique" par radiations U.V.
(300 mμ., 23 cm d'une lampe basse pression).

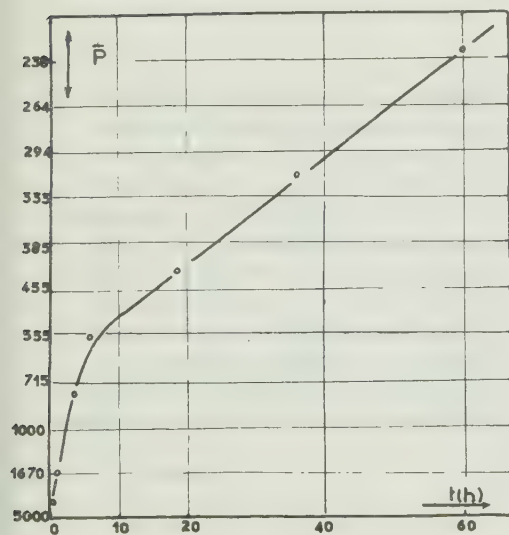


Fig. 22 - Dégradation du
coton "Amérique" par
radiations U.V. (à 500 mμ.)

2 - Lampe U.V. haute pression

Les mêmes mesures ont été opérées après irradiation pendant 2 h, à 45 cm. de la source lumineuse et dégradation par HCl N/1 à 40° pendant 9 h 20.

Z_{η} avec Cu^{++}	Z_{η} sans Cu^{++}
0,434	0,421
0,417	0,413

Tableau 31

	P_{CHO}	P_{COOH}
avant traitement	2200	1300
après traitement	2000	1100

Tableau 33

De ces essais aux U.V, il ressort les faits suivants :

- l'effet du prétraitement aux U.V est le même dans un cas comme dans l'autre.
- l'effet des ions Cu^{++} a disparu.
- La vitesse de dégradation avec HCl est sensiblement plus grande, c'est-à-dire qu'un prétraitement aux rayons U.V semble sensibiliser les liaisons β -glucosidiques en général à la dégradation acide. (figure 23).

D - Action de la chaleur

Après l'effet des rayons U.V., nous avons jugé intéressant d'examiner l'influence que peuvent avoir les rayons I.R., c'est-à-dire un prétraitement à la chaleur, sur l'hydrolyse de la cellulose. On sait, en effet, que durant un séjour à la chaleur en présence d'air, la cellulose (ou ses dérivés) s'oxyde, se décompose avec dégagement partiel de matières volatiles comme CO_2 , CO, H_2O , et formation de dérivés acides, aldéhydiques ou cétoniques (58). Si l'échauffement a lieu à l'abri de l'air, il n'a pas été encore possible de savoir exactement s'il s'agissait en fait d'une oxydation, d'une hydrolyse ou d'une pyrolyse ; PACAULT et SAURET ont déterminé une réaction d'ordre 0, trouvant une énergie d'activation de 25,8 Kcal/mole, tendant à prouver que seules les parties amorphes sont atteintes (59).

Nous avons opéré à 80°C, température où la cellulose reste encore relativement stable et ne se décompose visiblement qu'au bout d'un temps assez long. En effet, la dégradation du coton "Amérique" par la chaleur a été contrôlée aussi bien en absence qu'en présence d'air. Les résultats sont exprimés dans le tableau 34 et dans la figure 24.

t(h) de dégradation	Z _v à l'air	Z _v sous N ₂
70	1,242	
160	1,120	
340	0,880	
470		1,282
590	0,710	
955	0,633	
1968	0,385	1,02

Tableau 34

Il est donc prouvé de nouveau que cette dégradation à la chaleur n'a lieu que grâce à des réactions d'oxydation. En absence de O₂, la cellulose n'est pratiquement plus dégradée par la chaleur.

Le coton "Amérique" a donc été prétraité pendant 50 h par la chaleur à 80°C, puis dégradé avec HCl N/1 à 40°C avec et sans Cu⁺⁺. Les résultats sont exprimés dans le tableau 35 et dans la figure 23.

t(h) de dégradation.	Z _v avec Cu ⁺⁺	Z _v sans Cu ⁺⁺
2	0,770	0,760
5.10	0,520	0,535
24.20	0,302	0,290

Tableau 35

Il nous a semblé intéressant aussi d'opérer une dégradation acide avec et sans Cu^{++} d'une cellulose prétraitée à 80° sous N_2 afin d'en comparer les résultats. Il serait en effet logique de penser que, du fait de l'absence d'oxydation lorsque l'oxygène est éliminé du milieu réactionnel, la cellulose demeure inchangée et par conséquent conserve ses propriétés primitives. On a alors :

t(h) de dégradation.	$Z\eta$ avec Cu^{++}	$Z\eta$ sans Cu^{++}
4.10		0,633
12	0,405	0,405
18	0,358	0,350

Tableau 36.

On peut donc en déduire les conclusions suivantes :

- Une fois traitée pendant plusieurs heures à 80°C , sous O_2 comme sous N_2 , la cellulose n'est plus du tout influencée par les ions Cu^{++} au cours de son hydrolyse.

- La cellulose s'hydrolyse sensiblement plus vite après avoir séjourné à la chaleur et en présence d'air ; un prétraitement à 80° en absence d'air n'apporte par contre aucune modification à la vitesse d'hydrolyse.

Ceci confirmerait donc les résultats obtenus par SCHARKOW, déterminant un état plus hydrolysable de la cellulose par chauffage dans différents liquides non polaires (60, 61).

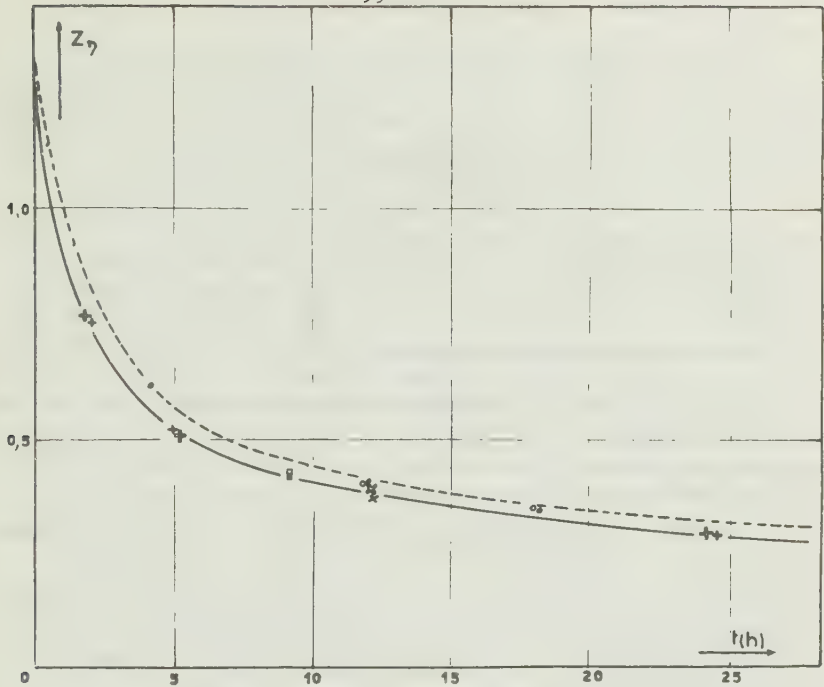


fig.23 - Dégradation hydrolytique du coton "Amérique" dans HCl N/1 à 40°C après prétraitements :

sans Cu^{++} : (80°-50h. + (80°-50h. x (U.V.b.p. ■ (U.V.h.p.
 avec Cu^{++} : sous N_2) + sous O_2) x 20mn.) □ 2h.)
 En pointillé, courbes d'hydrolyse habituelle sans prétraitements

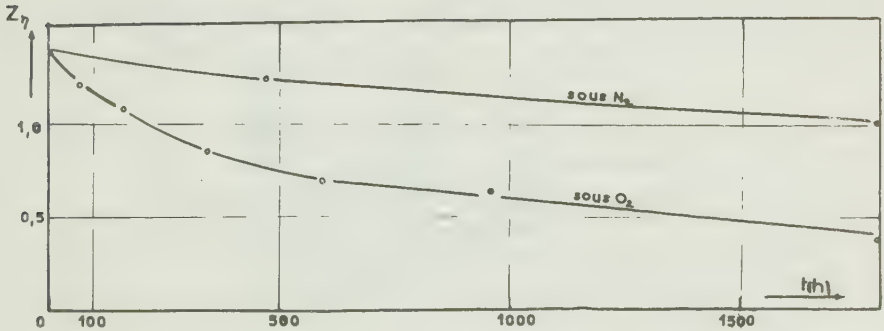


fig.24 - Dégradation du coton "Amérique" par la chaleur à 80°C.

PRETRAITEMENT AVEC Cu^{++}

Les recherches qui ont été conduites jusqu'à présent ont eu pour seul résultat de mettre en valeur certains faits et de montrer en particulier que tout traitement, aussi faible soit-il, détruit irrémédiablement l'action des ions Cu^{++} du moment que ce traitement provoque une modification dans le sens d'une oxydation. Il se pose maintenant le problème de savoir de quelle façon agissent les ions Cu^{++} durant l'hydrolyse et en particulier s'il est possible de prétraiter les fibres cellulosiques de façon à ce qu'elles soient soumises au même effet alors que le milieu hydrolysant ne comporte aucune trace de Cu^{++} .

- 1 - Traitement du coton à 0°C avec HCl N/1 + CuSO_4 pendant 20 mn.

On a opéré à 0°, afin d'éviter toute dégradation durant ce prétraitement. Après celui-ci, les fibres cellulosiques ont été lavées, pour éliminer Cu^{++} qui se trouvent normalement dissout dans la solution acide.

Une partie du coton a été lavée avec H_2O

Une autre partie " " avec NH_4OH

Finalement, dégradation normale avec HCl N/1 à 40°.

	Z_v après 4 h	Z_v après 4 h 10
lavé avec H_2O	0,650	0,631
lavé avec NH_4OH	0,650 0,633	0,620 0,620
non prétraité	0,630 0,623	0,623

Tableau 37

On voit donc qu'aucune différence dans la vitesse de dégradation n'a été enregistrée.

Le lavage à H_2O étant fait pour éliminer les ions Cu^{++} situés à l'état libre sur les fibres, le lavage à NH_4OH pour tenter d'éliminer en plus le Cu^{++} à l'état de complexe, si celui-ci en formait un avec la cellulose.

D'après les résultats obtenus, il est donc clair que les ions Cu^{++} ne forment aucun composé stable en milieu acide avec les fibres cellulosiques.

2 - Traitement du coton avec $CuSO_4$ en milieu alcalin

En milieu alcalin par contre, de nombreux ions métalliques et en particulier le Cu , sont aptes à s'introduire à l'intérieur des micelles cellulosiques et à rompre les liaisons H afin de former des liaisons stables avec les groupes alcool. C'est le principe de la dissolution de la cellulose dans les différentes solutions de complexes de bases organiques (62-64). D'autre part, il a été prouvé récemment d'une manière plus directe la formation de complexe entre le Cu^{++} et la cellulose en milieu alcalin (65), complexe qui pourrait même ensuite résister à une hydrolyse (66), ou tout au moins au lavage répété en milieu neutre (67).

Le coton "Amérique" fut donc traité à $0^\circ C$ pendant 1 h, avec une solution de Braidy diluée (1,5 g $NaOH$ + 0,5 g bicarbonate par litre) contenant des ions Cu^{++} (essai b) ou n'en contenant pas (essai a). Après traitement, une partie fut lavée avec la même solution de Braidy (b_1), l'autre avec une solution ammoniacale (b_2). Après essorage rigoureux des fibres, les trois essais furent dégradés avec HCl N/1 à 40° . Nous avons obtenu les résultats suivants ;

$Z\eta$		
(a)	(b_1)	(b_2)
0,535	0,580	0,530
0,552	0,605	0,551

Tableau 38

On s'aperçoit qu'il est donc possible au cours d'un pré-traitement de fixer en milieu alcalin des ions Cu^{++} dans les fibres cellulosiques. Ces ions jouent alors un rôle identique sur les points sensibles, à celui joué par ceux situés en solution acide. Evidemment, par action de NH_4OH , l'équilibre se trouve déplacé, et les complexes probables cellulose-Cu détruits.

EXAMEN DU COMPORTEMENT DES IONS Cu^{++}
DURANT L'HYDROLYSE DE LA CELLULOSE.

Il semble logique de savoir maintenant comment intervient Cu au cours même de l'hydrolyse. Nous avons déjà certaines données, en particulier, qu'un prétraitement acide avec Cu^{++} , quel qu'il soit, est sans valeur sur une dégradation ultérieure. Nous avons alors essayé de doser les Cu^{++} au cours d'une hydrolyse pour essayer de découvrir si, aussi invraisemblable que cela puisse paraître la formation d'un complexe de la cellulose avec Cu, en milieu acide, pouvait avoir lieu, et en particulier, avec les points sensibles, ce qui serait naturellement la cause d'un ralentissement de l'hydrolyse par le fait que ces points sensibles seraient ainsi renforcés.

Nous avons procédé à plusieurs dosages ; en particulier Cu^{++} restant en solution et Cu^{++} se trouvant dans la cellulose ont été dosés séparément. Ces dosages ont été effectués avec l'aide de la dithizone (diphénylthiocarbazone) :



Il se forme alors avec Cu un dithizonate (forme cétone en milieu acide, forme énol en milieu alcalin).

Ce procédé qui fut employé pour la première fois par FISCHER et LEOPOLDI (69), peut atteindre une précision de 0,8 % en décelant des quantités de 50 à 1 μ . La forme cétone possède un maximum d'absorption à 550 m μ (vert), l'énol à 450.

1 - Dosage de Cu dans la solution (69-70)

Afin d'être sûr des résultats obtenus, nous avons procédé à plusieurs déterminations de Cu^{++} par différentes méthodes.

a) première méthode

-hydrolyse normale de la cellulose (2,03 g) pendant 21 h dans 5 cm³ d'une solution CuSO_4 , 5 H₂O à 25 mg/50 cm³ et 150 cm³ HCl N/1

Ce qui nous donne un poids de 2,5 mg dans la solution hydrolysante avant hydrolyse.

- Prise de 50 cm^3 de la solution acide après hydrolyse
Neutralisation partielle avec NaOH N/1 jusqu'à un pH de 3-4.
Addition de 50 cm^3 environ de la solution de dithizone (obtenue par dissolution de 10 mg/100 cm^3 de dithizone dans du CCl_4 distillé deux fois ; le tout conservé à l'abri de la lumière).
Après une courte agitation en présence de la solution aqueuse, la couche CCl_4 devient rouge. Elimination de celle-ci et réaddition à la solution aqueuse de 40 cm^3 de solution nouvelle de dithizone, qui, cette fois-ci reste verte. Ces deux solutions de dithizone sont réunies dans un ballon de 100, que l'on remplit exactement.
- Traitement ensuite de ces 100 cm^3 par une solution alcaline à pH 11 ($4-5\text{ cm}^3$ de NH_4OH à 25 % dans $250\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$). La couche aqueuse devient alors orangée. La couche CCl_4 rouge violet. Lavage 2 à 3 fois. (l'eau de lavage reste toujours un peu jaune).
- Titration au colorimètre Zeiss-Opton de la solution CCl_4 précédente.

Nous avons obtenu :

Pour un prélèvement de :	Filtre vert Hg 54652	Filtre orange
50 cm^3	$E = 0,67$	$E = 0,230$
40 cm^3	0,70	0,205

Tableau 39

- Etablissement des courbes d'étalonnage (figure 25).

C(mg)	E(vert)	E(orange)
1,20	1,12	0,355
1,05	0,90	0,291

Tableau 40

Il y a proportionnalité assez bonne entre

$$E = - \log \frac{I}{I_0}$$

et la concentration C.

On déduit de ces droites les concentrations cherchées :

$$\begin{cases} 0,8 - 0,9 \text{ mg CuSO}_4, 5 \text{ H}_2\text{O} \text{ (orange)} \\ 0,75 - 0,95 \text{ mg } " " \text{ (vert)} \end{cases}$$

soit : 2,4 - 2,7 mg pour 150 cm³

Aux erreurs de mesures près, nous retrouvons donc la même quantité de Cu.

b) Deuxième méthode

Cette deuxième méthode est plus avantageuse que la première, car plus rapide. Elle repose sur le même principe que la première, avec la seule différence que la solution ne passe pas en milieu alcalin.

- Hydrolyse préliminaire de 2,5 g de cellulose durant 24 h, dans :

$$\begin{cases} (150 \text{ cm}^3 \text{ HCl N/1} \\ 5 \text{ cm}^3 \text{ d'une solution de CuSO}_4, 5 \text{ H}_2\text{O à } 25 \text{ mg/50 cm}^3 \\ = 2,5 \text{ mg.} \end{cases}$$

- Après hydrolyse, prise de 50 cm³ et neutralisation partielle avec NaOH N/1 jusqu'à pH 3-4. Addition de 100 cm³ de solution de dithizone (10 mg/100 cm³). Dilution avec 100 cm³ de CCl₄ pur et agitation pendant 15 mn. Passage au colorimètre de la solution inconnue : E = 0,85 (filtre rouge).

- En même temps, préparation de la solution étalon: 100 cm³ de solution de dithizone + 100 cm³ de CCl₄ + 90 cm³ environ de H₂O distillée + quelques gouttes HCl N/10 pour avoir un pH 3-4. Addition goutte à goutte à la burette, sous agitation, d'une solution de CuSO₄, 5 H₂O à 15 mg/100 cm³ et titration directe :

nb cm ³ ajoutés.	E	mg CuSO ₄ , 5 H ₂ O
0	1,11	0
4	0,95	0,6
5	0,91	0,75
6	0,87	0,90
7,1	0,835	1,06

Tableau 41

D'où la droite de la figure 26.

La solution inconnue titre donc $0,97 \text{ mg}/50 \text{ cm}^3$, c'est-à-dire $2,91 \text{ mg}/150 \text{ cm}^3$. Le résultat étant légèrement supérieur à la quantité de CuSO_4 introduite, il nous a semblé bon de contrôler en même temps les solutions utilisées et en particulier la teneur en Cu^{++} (ou en autres métaux lourds, Zn par ex.), de l'eau utilisée.

Nous avons dosé :

Titration H_2O distillée : $E = 1,05$ ce qui donne $0,21 \text{ mg}/90 \text{ cm}^3$
D'où finalement un résultat de :

$$2,91 - 0,21 = 2,70 \text{ mg CuSO}_4, 5 \text{ H}_2\text{O}$$

D'après les résultats de ces deux méthodes, nous pouvons donc dire que la quantité de Cu^{++} en solution après hydrolyse est la même que celle introduite avant hydrolyse. Le coton n'a donc pas retenu de cuivre dans ses fibres.

2 - Dosage du Cu dans les fibres

Pour compléter ces résultats, il nous a semblé utile d'opérer une vérification par une titration inverse

Au lieu de doser le Cu dans la solution de HCl, nous l'avons dosé dans les fibres cellulosiques mêmes. Nous avons procédé à ce dosage avant et après quelques heures de dégradation, en milieu acide et en présence des ions Cu^{++} .

Après dégradation, la cellulose a été simplement pressée pour avoir le minimum de solution. La quantité de solution encore absorbée par les fibres a été évaluée à 2 cm^3 , soit une teneur de $0,03 \text{ mg}$ de Cu^{++} . Ce sont alors les cendres du coton qui ont été traitées par la solution aqueuse à pH 3 ; le cuivre de cette solution a été dosé de la façon habituelle (méthode 2).

Nous avons trouvé :

pour la cellulose initiale $E = 1,07 \rightarrow 0,14 \text{ mg CuSO}_4, 5 \text{ H}_2\text{O}$

" " dégradée $E = 0,96 \rightarrow 0,56 \text{ mg " "}$

ce qui donne une différence réelle de :

$$\begin{aligned} (0,56 - 0,03) - 0,14 &= 0,39 \text{ mg CuSO}_4, 5 \text{ H}_2\text{O} \\ &= 0,11 \text{ mg Cu (ou métaux lourds).} \end{aligned}$$

Ces résultats concordent donc assez bien avec ceux obtenus précédemment. Nous voyons que les macromolécules cellulosiques n'ont pas de liaisons stables avec les ions Cu^{++} durant la dégradation. Si le cuivre avait pu former, par hasard, un complexe stable avec les "points sensibles", d'après ce que l'on sait jusqu'à présent, 1 Cu aurait dû se trouver fixé tous les 500 restes anhydroglucosidiques, soit $63,5 \text{ g}$ pour $162 \times 500 \text{ g}$ de cellulose, soit

$$\frac{63,5 \times 2,5}{81000} = 1,9 \text{ mg Cu pour } 2,5 \text{ g cellulose}$$

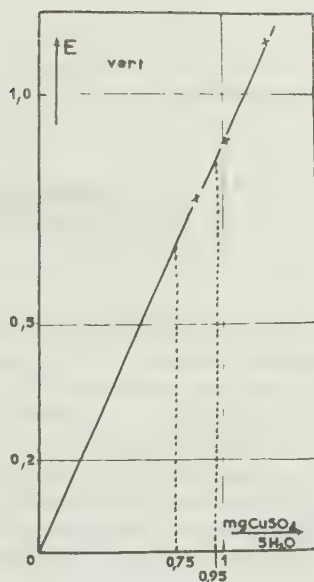
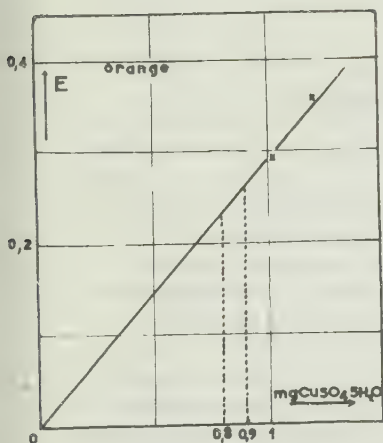


fig.25 - Courbes d'étalonnage colorimétriques
(1^{ère} méthode)

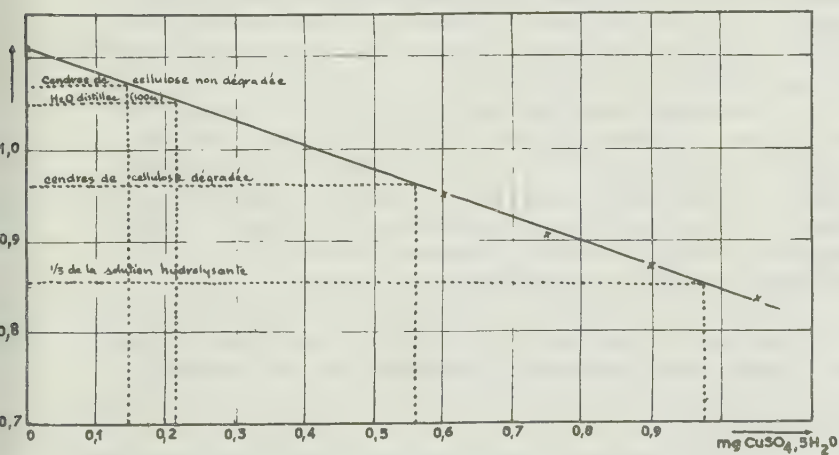


fig.26 - Courbes d'étalonnage colorimétriques
(2^{ème} méthode)

ETUDE DE L'EFFET DU Cu
APRES MODIFICATION MORPHOLOGIQUE.

Nous avons étudié ici l'effet qu'a le Cu sur la cellulose reprécipitée. En effet, on sait que celle-ci possède une structure morphologique très différente de la cellulose ordinaire. Le taux de cristallinité ayant considérablement baissé et les macromolécules étant beaucoup plus éloignées les unes des autres, les mailles du réseau sont beaucoup plus grandes (71), la réactivité s'en trouve grandement augmentée ; de nombreux auteurs (72-78) tiennent la morphologie des fibres natives comme responsable du comportement de la cellulose au cours d'une dégradation. Les points sensibles seraient dus à certaines alternances périodiques des zones cristallines et amorphes, les liaisons situées dans les parties amorphes se rompant beaucoup plus vite que celles situées en milieu cristallin. Lors d'une mercerisation ou mieux encore d'une reprécipitation, les liaisons semi-acétaliques appartiennent de plus en plus à des zones amorphes ; la réactivité générale augmenterait donc, mais ces liaisons se rompraient toutes avec la même vitesse, donnant aux courbes de distribution une forme statistique.

Nous avons donc recherché, si la cellulose reprécipitée était sujette à la même influence du Cu^{++} au cours de l'hydrolyse. La cellulose reprécipitée ayant une très grande vitesse de dégradation, il serait vain de rechercher une différence dans les constantes d'hydrolyse. Nous avons donc cherché uniquement à comparer l'hétérogénéité des produits obtenus, nous avons vu en effet que ces deux phénomènes dépendaient étroitement l'un de l'autre.

Le coton "Amérique" a donc été dissous dans une solution de "cuoxam" pendant deux jours en atmosphère rigoureusement inerte afin d'éviter toute dégradation, reprécipité dans une solution de sel de Seignette, le tout sous atmosphère de N_2 le plus pur possible, puis stabilisé.

Il est important de noter qu'il a été vérifié naturellement si la cellulose, après reprécipitation et lavage convenable, contenait encore des traces de Cu^{++} provenant du complexe cuproammoniacal.

Le dosage du Cu a eu lieu sur les cendres obtenues après carbonisation complète de 2 g de cellulose, suivant la méthode n° 2. Après plusieurs traitements de la cellulose avec une solution méthanolique de sel de Seignette, et avec HCl N/1 à 3°C, il a été trouvé $E = 0,96$, ce qui donne 0,55 mg $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (ou autres métaux lourds) pour 2 g de substance; ceci est négligeable.

La cellulose ainsi obtenue fut hydrolysée durant 30 mn à 20° avec HCl N/1, puis nitrée et fractionnée. Les résultats du fractionnement sont exprimés dans les tableaux 42 et 43 et les figures 27 et 28.

Pour vérification, le pourcentage en COOH a été déterminé. On a trouvé :

$$P_{\text{COOH}} = \left| \begin{array}{c} 1918 \\ 1980 \end{array} \right.$$

Après examen des courbes, on a constaté :

- une cellulose reprecipitée, exempte de Cu^{++} , possède une courbe de distribution identique à une cellulose native, avec des minima dans l'hétérogénéité, donc avec des points sensibles.

- une hydrolyse en présence de Cu^{++} fait disparaître ces points sensibles. Les résultats trouvés par KRASSIG ou SPURLIN s'expliqueraient donc par le fait que la cellulose qu'ils ont employée contenait encore des traces de Cu^{++} et non par le fait que la cellulose avait une cristallinité diminuée.

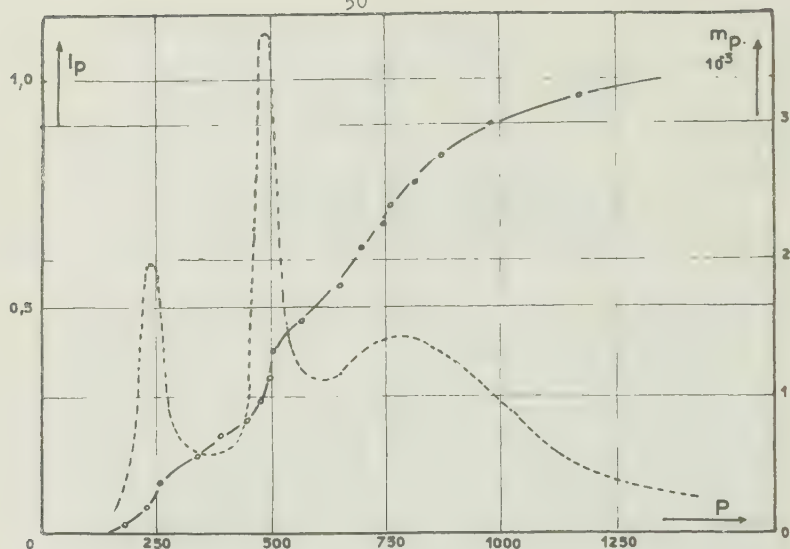


fig.27 - Courbe de distribution de la cellulose reprécipitée après hydrolyse avec HCl N/1 à 20°C pendant 20mn. sans Cu^{++} .

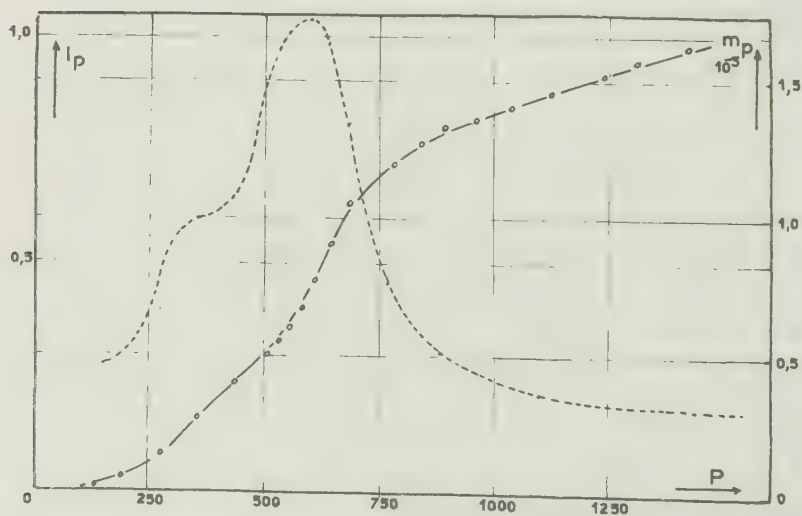


fig.28 - Courbe de distribution de la cellulose reprécipitée, après hydrolyse avec HCl N/1 pendant 20mn. à 20°C avec Cu^{++} .

ESSAIS DE DEGRADATION A DIFFERENTES TEMPERATURES

Il est évident que la particulière réactivité de ces points sensibles est due au fait que leur énergie de rupture se trouve considérablement abaissée. Grâce à l'équation d'Arrhénius, SHARPLES (79), HUSEMANN et SPINGLER (26) entre autres, ont calculé les valeurs des énergies d'activation pour les liaisons β -glucosidiques normales puis, pour les points sensibles, trouvant 29 kcal/mole pour les premières et environ 12 kcal/mole pour les secondes.

Il nous a semblé utile alors d'examiner si l'effet des ions Cu^{++} se trouvait influencé par une variation de l'énergie fournie, c'est-à-dire, par les différentes températures auxquelles est soumis le milieu réactionnel.

Des essais ont été effectués à 20, 30, 50 et 60°. Les résultats sont exprimés dans les tableaux 44, 45, 46 et 47, donnant les courbes de dégradation 29, 30, 31 et 32.

à 20° C		
t(h)	Z_η	
	avec Cu	sans Cu
20,45	0,95	0,94
30	0,84	
31		0,845
74	0,527	0,519

Tableau 44

à 30°C		
t(h)	Z_η	
	avec Cu	sans Cu
5 h 30	0,855	0,790
9	0,717	0,667
20		0,527
21	0,553	

Tableau 45

A 40°, cet effet a été examiné au début de cette étude.

à 50°C		
t(h)	Z	
	avec Cu	sans Cu
1	0,693	0,656
3.15	0,425	0,415
4	0,372	0,380

Tableau 46

à 60°C		
t(h)	Z	
	avec Cu	sans Cu
0.35	0,536	0,542
1	0,350	0,343
1.30	0,304	0,303

Tableau 47

On s'aperçoit donc qu'une différence ne peut être mise en valeur que pour une température de dégradation comprise entre 30 et 50°C.

Le fait qu'à 60°C, les ions Cu^{++} n'ont plus d'effet inhibiteur s'explique facilement par les travaux antérieurs de SPINGLER (26). Il est logique de penser que plus la température est élevée, plus la différence entre les vitesses de rupture des deux catégories de liaisons se trouve affaiblie, donc plus l'effet du Cu disparaît. Par contre à 20°C, la différence devrait théoriquement être au moins aussi grande qu'à 40°C. Le fait contraire trouvé ici ne peut s'expliquer qu'en admettant que les ions Cu^{++} ont besoin d'une certaine énergie pour stabiliser les points sensibles.

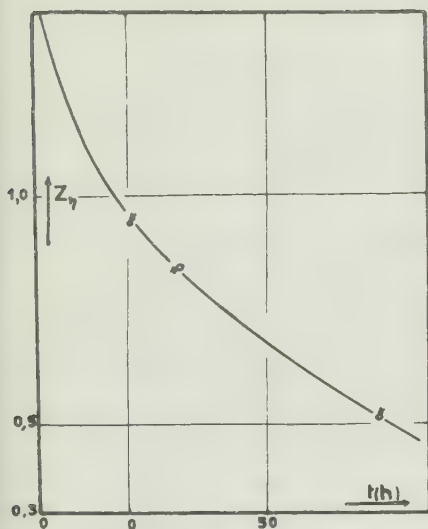


fig. 29 - Hydrolyse du coton
"Amérique" avec HCl N/1 à 20°C
x avec Cu o Sans Cu

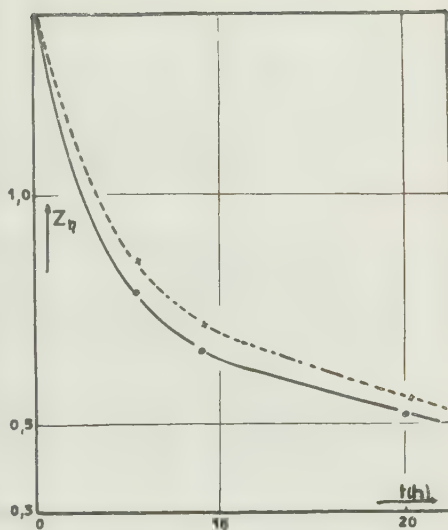


fig. 30 - Hydrolyse du coton
"Amérique" avec HCl N/1 à 30°C
x avec Cu o sans Cu

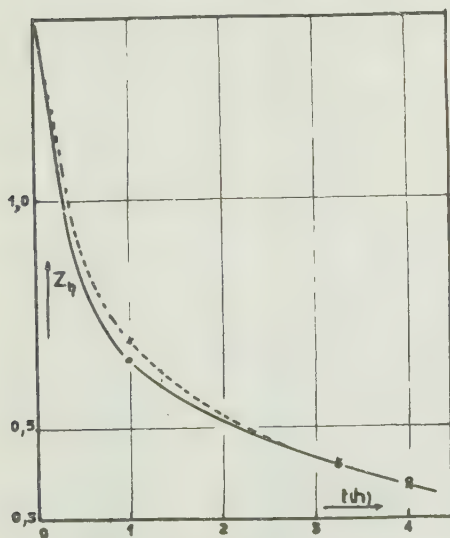


fig. 31 - Hydrolyse du coton
"Amérique" avec HCl N/1 à 50°C
x avec Cu o sans Cu

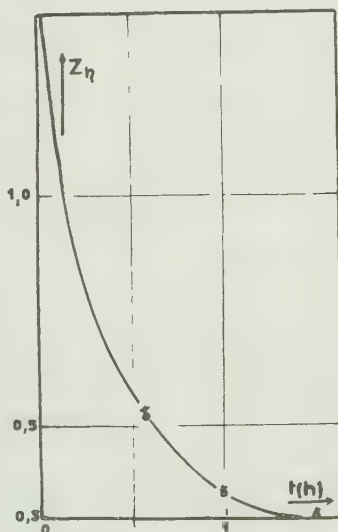


fig. 32 - Hydrolyse du coton
"Amérique" avec HCl N/1
à 60°C
x avec Cu o sans Cu

ESSAIS AVEC D'AUTRES IONS METALLIQUES

Jusqu'à présent, nous avons étudié les différentes conditions dans lesquelles le Cu a un effet et nous avons essayé de savoir comment se manifeste cet effet. Il se pose maintenant le problème de savoir si d'autres ions métalliques possèdent ce pouvoir et, dans l'affirmative, de déterminer quels sont ces ions.

L'hydrolyse du coton "Amérique" a donc été refaite en présence chaque fois de traces d'ions métalliques différents :
 Zn^{++} , Pb^{++} , Co^{++} , Fe^{+++} , Ag^+ , Hg^{++} , Ca^{++} , Mg^{++} , Pt^{++++}

ions métalliques	t(h) de dégradation.	Z η	
		avec	sans
Pt^{++++}	8	0,523	0,492
	20	0,375	0,345
Hg^{++}	5.25	0,600	0,555
	11	0,450	0,425
Ca^{++}	3.40	0,683	0,663
	5.50	0,551	0,540
Zn^{++}	5	0,620	0,583
	9.30	0,492	0,450
Pb^{++}	4	0,656	0,626
	8	0,520	0,487
Ag^+	4	0,650	0,640
	8	0,492	0,470
Co^{++}	4	0,656	0,636
	5.45	0,575	0,545
Fe^{+++}	5	0,585	0,570
	9.30	0,450	0,453
Mg^{++}	4	0,626	0,616
	8	0,487	0,498

Tableau 48

D'après le tableau 48, on s'aperçoit que les Zn trouvés dans ces mesures peuvent être inscrits sur deux courbes de dégradation (figure 33). Ces deux courbes sont exactement les mêmes que celles déjà déterminées dès le début de cette étude. De ces deux courbes, il résulte que :

Hg^{++} , Pt^{++++} , Pb^{++} , Zn^{++} , Cu^{++} ont une action
 Mg^{++} , Ag^+ , Ca^{++} , Fe^{++} n'ont aucune action.

Pour Co^{++} , il est difficile de conclure. Il existe un ralentissement, mais celui-ci est de moitié plus faible qu'avec les métaux précédents.

Il n'est pas étonnant d'autre part, que Ag^+ n'ait aucune action, vu la faible solubilité de $AgCl$ formé (coefficient de solubilité de $1,2 \cdot 10^{-5}$ mole/l à $18^\circ C$). La quantité d'ions passés en solution est alors insuffisante pour être active. Nous avons opéré une dégradation en milieu sulfurique et un effet inhibiteur de Ag^+ , identique à celui de Cu^{++} a été décelé lors d'une dégradation du coton "Amérique" avec H_2SO_4 2 N à $40^\circ C$. (figure 34 et tableau 50).

Nous avons recherché alors s'il était possible de trouver une relation entre ces ions métalliques, ce qui pourrait constituer un début d'explication du phénomène. A ce sujet, on peut faire les remarques suivantes :

- les ions métalliques qui ont une action sont ceux qui possèdent un poids atomique suffisamment élevé. En effet, en disposant ces différents ions suivant les poids atomiques croissants :

-Co- $Mg - Ca - Fe$ Ions inactifs
 $Cu - Zn - Ag - Pt - Hg - Pb -$ Ions actifs.

on constate que les premiers métaux, situés au début du tableau périodique, sont sans action, alors que à partir du Cu , ceux-ci sont efficaces, provoquant tous, alors, un effet identique.

- cet ordre n'a aucun rapport avec les valences des ions considérés ou avec la facilité qu'ont certains de ces ions de sauter d'une valence à une autre, comme cela pourrait être le cas si ces ions catalysaient un processus quelconque d'oxydation.

- cette efficacité ne semble avoir non plus aucun rapport avec l'ordre de stabilité des complexes. Il est naturellement difficile de savoir quels sont les métaux qui seraient le mieux aptes

à former des complexes stables avec les macromolécules cellulosiques; cependant, pour les ions bivalents, l'ordre ordinaire des constantes de stabilité pourraient s'écrire :



Pour Ca^{++} , on sait en général que la constante de stabilité de ses complexes est supérieure à celle de Mg . Quant à Ag et Hg , ils sont connus en général pour former des complexes beaucoup moins stables avec l'oxygène qu'avec l'azote (82-83).

- Il semble de même qu'un rapport avec les rayons ioniques soit exclu. On aurait pu en effet penser que ces ions métalliques agissaient lorsque leurs rayons ioniques étaient supérieurs à une certaine valeur (dans ce cas peut-être $> 0,8-0,9 \text{ \AA}$), au-dessous de laquelle, ils ne peuvent plus former de liaisons, soit entre les divers motifs d'une même chaîne, soit entre deux chaînes différentes. Une exception tendrait à contredire ce fait : Ca^{++} inactif avec un rayon de $0,93 \text{ \AA}$ (voir tableau 49). Pour Pt , on peut supposer que, provenant du complexe PtCl_6^{++++} , il agisse comme tel, avec augmentation du volume ionique.

Cu^{++}	0,96	Ca^{++}	0,93
Pb^{++}	1,06	Co^{++}	0,82
Hg^{++}	1,12	Mg^{++}	0,78
Pt^{++++}	0,75	Fe^{+++}	0,67
Ag^+	1,13	Fe^{++}	0,83
Zn^{++}	0,83		

Tableau 49

Rayons ioniques des métaux utilisés
d'après GOLDSCHMIDT (84).

t(h)	Z_η	
	avec Ag^+	sans Ag^+
7.45	0,530	0,445
9.50	0,485	0,423
23.30	0,400	0,345

Tableau 50

Dégradation avec $2 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ à 40°C .

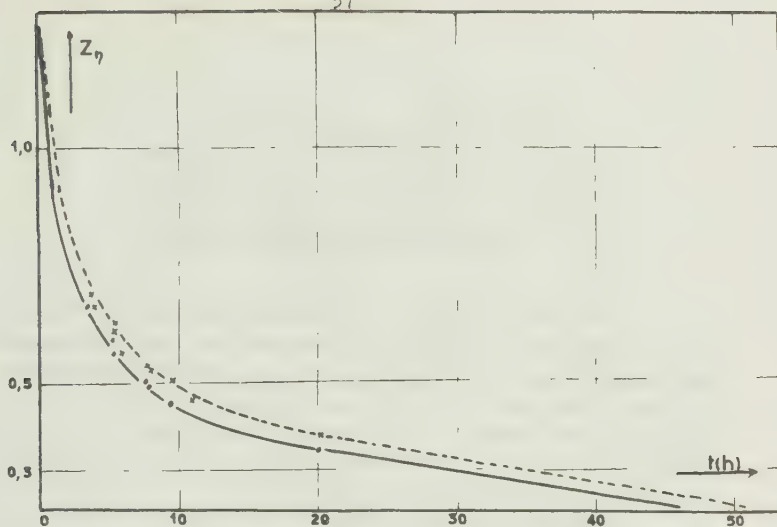


Fig. 33 - Dégradation hydrolytique du coton "Amérique" avec HCl N/1 à 40°C en présence de différents ions métalliques.

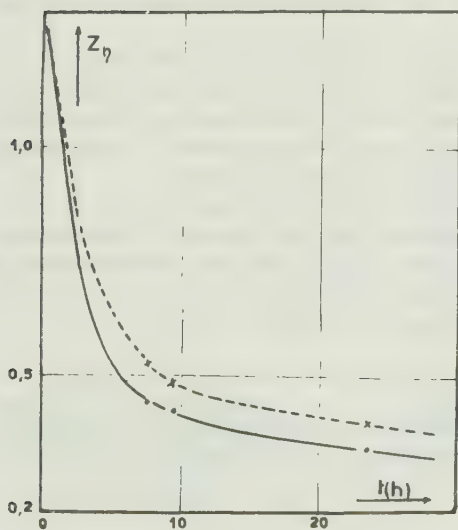


Fig. 34 - Hydrolyse du coton "Amérique" avec H_2SD_4 2N
 - avec Ag x
 - sans Ag •

RESISTANCE MECANIQUE DES FIBRES

Nous avons examiné si la présence des ions Cu^{++} dans le milieu hydrolysant provoquait une modification dans la résistance à la traction des fibres traitées. On sait que PARISOT a mis en évidence l'existence de points sensibles par comparaisons de la résistance des fibres à l'état sec et à l'état humide, il a trouvé un renforcement mécanique des points sensibles par les molécules d'eau au-dessus d'un D.P. d'environ 600 (23).

De plus, en admettant une disposition périodique et ordonnée des points sensibles à l'intérieur d'une fibre cellulosique, (figure 34 a), on pourrait supposer que, à D.P. identique, les fibres traitées avec Cu^{++} présentent une plus grande résistance à la traction que les autres, du fait de la consolidation mécanique de ces liaisons, les ions Cu^{++} pouvant jouer le même rôle que les molécules de H_2O .

D'après les mesures obtenues (tableau 50) et malgré la grande dispersion des résultats, il n'est pas possible de trouver une différence suffisamment nette ni entre les essais humides et secs, ni entre les essais traités ou non avec Cu^{++} . On ne peut donc admettre un principe identique à celui de PARISOT.

Il est cependant possible d'en conclure que les points sensibles ne sont probablement pas tous situés à la même hauteur dans les différentes macromolécules d'une fibre cellulosique, mais, bien que distants d'un même intervalle, sont distribués au hasard suivant les différentes chaînes (figure 34 b).



Figure 34 a



Figure 34 b

z_p	Résistance g/den.			
	Sec		59 % humidité	
	avec Cu	sans Cu	avec Cu	sans Cu
0,175			1,29	0,80
0,200	0,44	0,91		0,66
0,230				1,10
0,250	1,14		1,52	
0,255	1,15			
0,275	1,36	1,10		
0,310			1,69	
0,360			1,25	
0,417				2,15
0,437	1,65	2,00		
0,451				2,35
0,467	1,72	1,67		
0,508	1,85	1,46	1,74	

Tableau 50 *

* Ces mesures ont été effectuées dans les laboratoires de la
 " Deutsche RHODIACETA A.G.", grâce à la bienveillance de
 Monsieur A. SIPPEL, à qui nous exprimons nos remerciements.

RECHERCHES SUR D'AUTRES VARIETES DE FIBRES CELLULOSIQUES.

Jusqu'à présent, nous nous sommes occupés uniquement d'une espèce de fibre cellulosique. Il se pose maintenant la question de savoir comment se comportent d'autres variétés de fibres. Les mêmes essais ont été recommencés avec :

Coton	(Giza 30 Carnack B 2 (autre provenance que celui de E.SPINGLER)
Ramie	

- Pour le Giza 30, purifié dans les conditions normales (cf. partie expérimentale), l'influence du Cu^{++} est très nette, comme le montre le tableau 56 et les courbes 40.

- Pour la Ramie et le Carnack B 2, purifiés dans les mêmes conditions, les résultats sont différents. Les deux courbes de dégradation avec HCl avec et sans Cu^{++} sont pratiquement identiques (tableaux 57 et 58, correspondant aux figures 41 et 42).

Remarques sur le pourcentage en COOH de ces différentes fibres.

La macromolécule cellulosique idéale n'existe pratiquement jamais. En effet, une analyse un peu plus poussée y fait découvrir un pourcentage plus ou moins grand de groupes $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{COOX}$, $-\text{CHO}$, $=\text{CO}$ (X = métal).

Il se peut que ces groupes appartiennent à des substances étrangères à la cellulose proprement dite qui n'ont pas toutes été totalement éliminées au cours de la purification, ou bien qu'ils appartiennent réellement à ces cycles glucopyranosiques, plus ou moins oxydés.

Afin de contrôler la purification et de connaître d'une façon générale, les caractéristiques des celluloses étudiées, nous avons déterminé après chaque traitement, leur pourcentage en $-\text{COOH}$ à l'aide de la méthode "au bleu de méthylène". On a eu la surprise de constater les résultats exprimés dans le tableau 59.

matière première.	nature de la purification	P _{COOH}	Effet du Cu
Coton "Amérique"	5 h acétone	800	
	8 h acétone	1350	
	8 h acétone + 9 h,2 % NaOH	520	
	8 h acétone + 9 h,2 % NaOH + dithionite	500	
	15 h acétone + 9 h,4 % NaOH + dithionite	1200	+
Coton Giza 30		1300	
		1320	+
	8 h acétone + 5 h,2 % NaOH	720	-
	8 h acétone + 10 h,2 % NaOH	655	
		690	
Coton Carnack B2	8 h acétone + 6 h,2 % NaOH + dithionite	4200	+
	8 h acétone + 6 h,2 % NaOH + oxydation des -CHO en -COOH par Cu ⁺⁺	625	
		650	
	8 h acétone + 6 h,2 % NaOH	528	
	8 h acétone + 6 h,2 % NaOH + dithionite	685	-
Ramie	8 h acétone + 6 h,2 % NaOH	600	
	8 h acétone + 6 h,2 % NaOH + dithionite	655	-

Tableau 59

Il est évident que nous n'avons donné dans ce tableau que les caractéristiques principales des traitements. Ceux-ci étant décrits plus largement dans la partie expérimentale.

Ces résultats imposent les remarques suivantes :

- Les fibres qui présentent un effet au Cu sont uniquement les fibres dont la teneur en groupes carboxyliques est très réduite ; ce ne sont donc que les fibres pour lesquelles la présence d'un réducteur (dithionite), durant la purification, diminue leur pourcentage. Nous voyons que, non purifiées, les fibres cellulosiques ont en général un P_{COOH} d'environ 500. Si la purification a lieu sans

sans présence de réducteur, tout en étant conduite en atmosphère inerte, le pourcentage en groupes carboxylique demeure pratiquement inchangé. Or, il est certain que le dithionite ne joue aucun rôle dans la purification proprement dite, c'est-à-dire dans la solubilisation et l'élimination des substances étrangères à la cellulose. D'autre part, il est fort improbable que dans les conditions où il a été utilisé, le dithionite soit capable de réduire des groupes carboxylique. Il faut donc en conclure que sa présence a pour simple effet d'empêcher certaines liaisons de s'oxyder. Il s'agirait de certaines liaisons très facilement oxydables en milieu alcalin par de simples traces de O_2 , liaisons situées tous les 500 motifs.

Il peut se faire aussi que, dans certaines catégories de fibres cellulosiques, ces liaisons se trouvent déjà oxydées avant la purification pour des raisons que nous exposerons par la suite (p. 69). Une fois ces liaisons oxydées, le dithionite n'aurait aucun effet, les fibres ne réagiraient plus avec les ions Cu^{++} . Il semble donc que l'on retrouve ici les résultats enregistrés lors des prétraitements oxydants.

- Si l'on porte sur la même figure les dégradations, faites dans les mêmes conditions, des quatre fibres mises en cause (figure 43), nous nous apercevons que celles-ci se dégradent avec des vitesses différentes et que, plus une fibre se dégrade vite, plus elle est influencée par les ions Cu^{++} : Cotons Giza 30 et Amérique. Il est peu probable que ce ralentissement de l'hydrolyse soit dû à la présence des groupes carboxylique qui sont connus pour n'avoir qu'une influence accélératrice (85) ou bien aucune influence, suivant KONKIN (86). Ceci pourrait donc n'être dû qu'à une différence de constitution morphologique.

t(h)	Z _p			
	avec dithionite		sans dithionite	
	avec Cu	sans Cu	avec Cu	sans Cu
2.30			0,740	0,710
3	0,728	0,672		
8.20			0,423	0,430
10	0,473	0,395		
30	0,270	0,230		

Tableau 56

Dégradation du Giza 30 purifié avec ou sans dithionite.

t(h)	Z _p	
	avec Cu	Sans Cu
1.40		0,762
2	0,756	
4.	0,636	0,625
10.45	0,483	0,471

Tableau 57

Dégradation du Carnack B2

t(h)	Z _p	
	avec Cu	Sans Cu
4	0,750	0,746
5		0,716
8	0,660	
23.10	0,384	0,363

Tableau 58

Dégradation de la Ramie

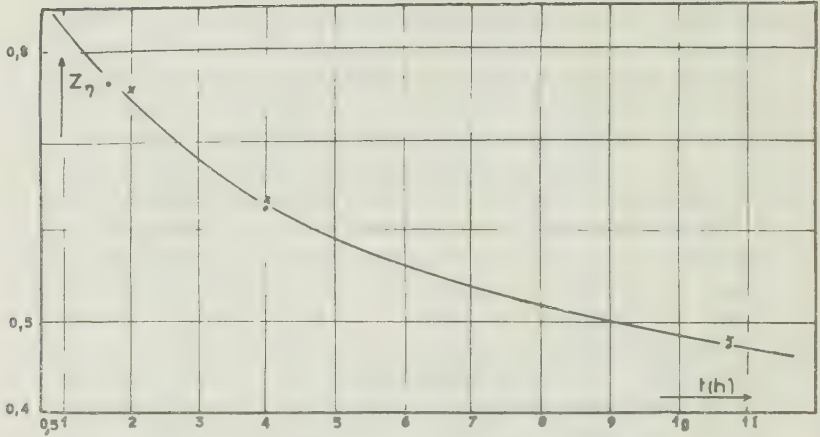


fig.41 - Hydrolyse du coton Carnaack B2 avec HCl N/1 à 40°C.

x avec Cu • sans Cu

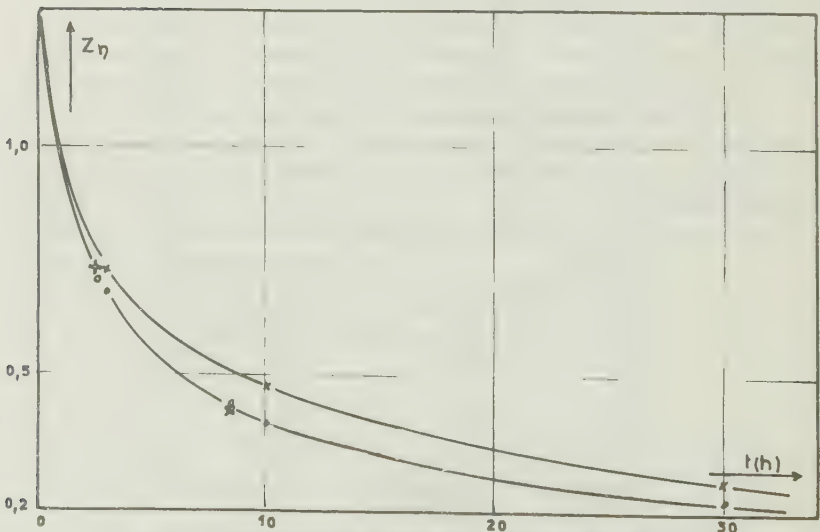


fig.40 - Hydrolyse du coton Giza 30 avec HCl N/1 à 40°C.

x avec Cu (purifié avec dithionite) • (purifié sans dithionite)

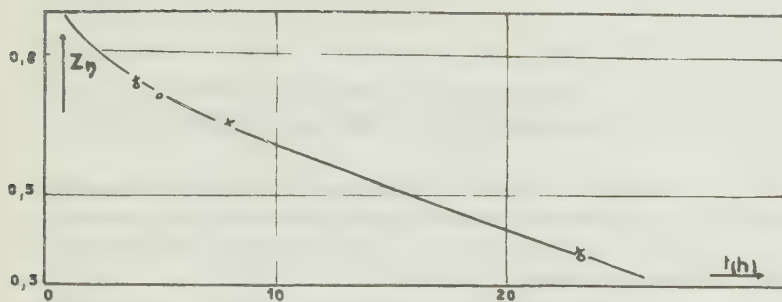


fig.42 - Hydrolyse de la ramie avec HCl N/1 à 40°C

x avec Cu^{++}
 • sans Cu^{++}

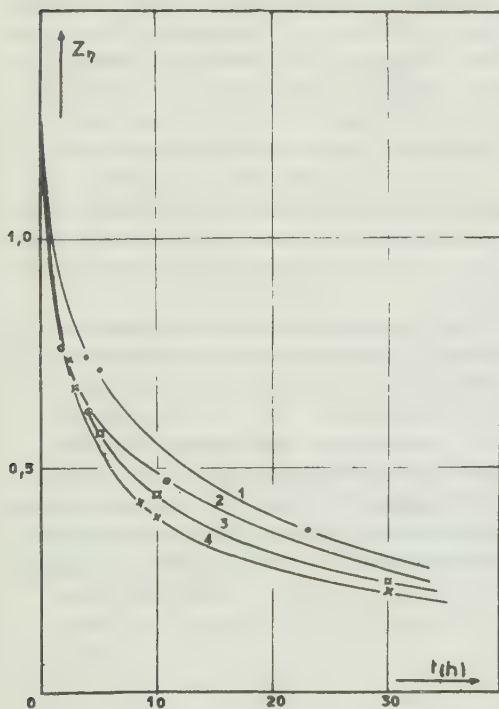


fig.43 - Dégradation comparées des différent fibres cellulosiques étudiées :

- 1 - Ramie
- 2 - Carnaack B2
- 3 - Amérique
- 4 - Giza 30

COMPORTEMENT DU COTON "AMERIQUE"
A LA DEGRADATION ALCALINE HETEROGENE.

Lorsque l'on compare cette étude sur le coton "Amérique" avec celle effectuée par E. SPINGLER sur un coton type "Carnack", il est frappant de constater que les comportements chimiques des deux fibres sont assez différents :

- Influence plus importante des ions Cu^{++} durant l'hydrolyse ;
- Taux en groupements $-\text{COOH}$ beaucoup plus réduit ;
- Courbes de distribution avec maxima plus important vers P 500 que vers P 1000

telles sont les caractéristiques majeures enregistrées pour le "Carnack"

Or, nous rappelons que E. SPINGLER avait trouvé un comportement particulier du "Carnack" mercerisé à la dégradation alcaline, surtout remarquable pour une température de dégradation comprise entre 10 et 20°C. En portant I/P_{COOH} en fonction de $t(h)$, on remarquait que le D.P. diminuait très rapidement au début jusque vers P 1000 environ, puis la dégradation ralentissait nettement pour se poursuivre linéairement. Il en était de même pour $I/P_w = f(t)$. La dégradation se poursuivait donc suivant deux constantes de vitesse ; on en concluait que la grande vitesse initiale de dégradation était due aux "Lockerstellen" qui se trouvaient régulièrement espacés de 500 motifs (figures 44 et 45).

Nous avons donc jugé intéressant, en relation avec ce qui vient d'être fait, d'examiner le comportement du coton "Amérique" et des autres cotons mentionnés au paragraphe précédent.

Les cotons ont été mercerisés et dégradés suivant les conditions ordinaires (87-89) ; après essorage, dégradation à température constante, comprise entre 22°7 et 23°, en veillant à ce que la concentration en NaOH reste constante (tampon de CaO afin d'empêcher le CO_2 de l'air de neutraliser peu à peu la soude). L'arrêt

de la dégradation est obtenu par lavage des essais avec CH_3COOH 50 % et avec H_2O pendant plusieurs heures. P_w a été mesuré par viscosimétrie dans le "cuoxal". Les valeurs de P_{COOH} donnant directement le P_n (90) ont été également déterminées, mais nous avons renoncé à les prendre en considération, étant donné leurs valeurs trop faibles, surtout en début de dégradation (tableau 59 et figures 44 et 45).

Nous en déduisons les faits suivants :

- la dégradation se déroule dans chaque cas uniformément avec la même vitesse ;

- C'est le coton "Amérique" qui possède la plus grande vitesse de dégradation, le "Giza 30" la plus faible.

t(h) de dégradation.	Amérique		Carnack B2	Giza 30
	P_w	P_{COOH}	P_w	P_w
0	6920	1500	7340	6500
4.10	5180	1490	5250	5720
9	4300	1295	4740	4650
24	2390	895	2825	3315
42	1490		1760	2200
47.20	1270		1660	2080

Tableau 59

De plus, d'après la courbe de fractionnement du coton "Amérique" mercerisé et dégradé oxydativement pendant 45 h 30, nous constatons que, vers 500, il n'y a pratiquement pas de maximum, alors que celui-ci est nettement prononcé à P 1000. (tableau 60 et figure 46). Le "Carnack B" avait par contre un maximum vers P 500 plus élevé que vers 1000.

Après ces comparaisons, il semble donc logique de prétendre que le "Carnack B" étudié par E. SPINGLER posséderait des points sensibles dans ses macromolécules différents de ceux du coton "Amérique". Ces liaisons situées tous les 500 motifs seraient particulièrement sensibilisées à l'oxydation alcaline et responsables alors de la vitesse initiale particulièrement rapide de la dégradation.

Nous en sommes venus alors à l'idée qu'il existait dans les chaînes macromoléculaires cellulosiques deux groupes différents de liaisons sensibles ; l'un situé environ tous les 500 motifs anhydroglucosidiques, l'autre tous les 1000. Ces deux groupes réagiraient différemment et se trouveraient en un état plus ou moins latent, plus ou moins sensibilisé, suivant les celluloses, déterminant des comportements différents.

Ces différences de sensibilité rencontrées dans ces points sensibles pourraient être envisagées comme résultant de traitements différents subis antérieurement aux périodes des essais de laboratoire. Il est clair en effet que depuis leur période de croissance, ces différents matériaux cellulosiques sont soumis à des régimes fort différents qui peuvent entraîner des modifications chimiques appréciables dans la chaîne macromoléculaire : composition du sol de croissance, lumière, oxydants, chaleur, humidité, durée d'emmagasinage.

Nous avons donc essayé, afin de contrôler cette théorie, de faire subir au coton "Amérique" différents traitements, tous très faibles, et d'en contrôler l'effet sur les liaisons sensibles par dégradation alcaline et au moyen des courbes de fractionnement.

I - Oxydation avec

Na IO ₄	Traitement de 1 g de coton avec une solution de 1,4 mg NaIO ₄ + 1,5 g Na ₂ CO ₃ + 0,5 g NaHCO ₃ (6)
NO ₂ 150/150	Traitement du coton avec une solution CCl ₄ où il a été dissous environ 10 cm ³ de gaz NO ₂
NO ₂ 10/150	Traitement du coton avec la solution précédente 15 fois diluée.
NO ₂ 2/150	idem - 75 fois diluée.
O ₃	Traitement du coton suivant la méthode décrite précédemment (p.30).

La cellulose a été ensuite mercerisée, puis dégradée suivant le tableau 61 et les courbes 47.

NaIO ₄		O ₃		NO ₂ 150/150		NO ₂ 10/150		NO ₂ 2/150	
t(h)	P _w	t(h)	P _w	t(h)	P _w	t(h)	P _w	t(h)	P _w
0	3600	0	3770	0	1370	0	4480	0	4960
7.5	2800	9	3100	9	1080	7.3	3420	7.3	4380
19	2100	15	2000			24	2590	24	3420

Tableau 61

Nous remarquons d'après le tableau 61 :

- la grande sensibilité de la cellulose traitée avec NO₂ envers un traitement alcalin ; il est nécessaire de travailler seulement avec des traces de NO₂ si l'on veut ensuite avoir une alcali-cellulose non dégradée.

- la vitesse uniforme avec laquelle se sont dégradés les essais.

Après traitement au périodate et dégradation, le produit a été nitré et fractionné. La forme de la courbe (tableau 62 et figure 48) n'indique aucun changement important ; le maximum à P 1000 semble particulièrement accusé, vérifiant ainsi les résultats obtenus par E. SPINGLER.

On peut donc en conclure qu'une préoxydation ne change en rien le comportement des points sensibles de l'alcali-cellulose à la dégradation alcaline.

II - Réduction avec NaBH₄

On traite 1 g de coton avec 0,02 m/l de NaBH₄ à 20° pendant 24 h dans H₂O.

Après mercerisage, la dégradation s'est déroulée selon le tableau 63 (figure 47).

t(h)	P _w
0	4840
9	3800
14	3450

Tableau 63

Nous voyons de même, dans ce cas, qu'une réduction du coton n'apporte aucun changement à sa dégradation alcaline.

III - Action de la chaleur

On opère à 80°C pendant 70 h.

La dégradation a lieu suivant le tableau 64, reproduite dans la figure 49.

t(h)	P _w
0	5420
6	4480
23.30	2850
32.30	2300

Tableau 64

On voit que celle-ci se traduit par une droite et que sa pente est sensiblement identique à celle des courbes obtenues sans prétraitement ou avec prétraitement oxydant ou réducteur. Une courbe de fractionnement nous montre le maximum habituel à P 1000 (tableau 65 et figure 50).

Donc la chaleur, c'est à dire les rayons I.R., n'a aucune action particulièrement sensibilisante sur les liaisons cellulose-siques.

IV - Irradiation U.V

Par :

- | | |
|------------------------|---|
| U.V. h.p. 5 h | traitement de la cellulose avec des rayons U.V. provenant d'une lampe haute pression, à 45 cm de distance, pendant 5 h. |
| U.V. b.p. 3 j 1/2 | traitement avec une lampe basse pression avec filtre au Co pendant 3 j 1/2 à 23 cm de distance. |
| U.V. b.p. 2 j 1/2 | idem - pendant 2 j 1/2 seulement. |

Nous devons signaler que le filtre au Co, avec un minimum d'absorption à 400 mμ, ne laisse pratiquement plus passer les courtes longueurs d'onde. Le rayonnement ainsi obtenu se rapproche donc de celui du soleil. Il en résulte une action beaucoup plus douce ; d'où la possibilité d'un temps d'exposition beaucoup plus grand, sans effet dégradant.

Le tableau 66 et la figure 49 nous montrent de quelle façon s'est opérée la dégradation.

U.V. h.p. 5 h		U.V. b.p. 3 j 1/2		U.V. b.p. 2 j 1/2	
t(h)	P _w	t(h)	P _w	t(h)	P _w
0	4940	0	4940	0	5300
4.15	3325	7.30	2750	3.30	3415
6.45	2735	20	1820	6	3100
23.30	1335	24	1730	7	2820
30.45	1080			20	2300
				26	2258

Tableau 66

Nous nous apercevons qu'un traitement avec une lampe haute pression provoque une dégradation générale de l'alcali-cellulose nettement plus rapide. C'est donc un signe que les liaisons glucosidiques ont été sensibilisées. Mais elles ont toutes été sensibilisées. La dégradation se déroule suivant une droite qui a une pente presque double de celle obtenue par une dégradation ordinaire sans prétraitement U.V. (figure 47 et 45). Par contre, après irradiation avec une lampe U.V., basse pression et filtre au Co, la dégradation se déroule différemment et d'autant plus que l'action des U.V. a été plus courte. Nous voyons en effet qu'après 3 1/2 j de traitement, la droite commence à s'incurver ; après seulement 2 1/2 j, l'effet est encore beaucoup plus sensible. Il semble donc qu'un prétraitement aux U.V. court et très doux ne sensibilise que certaines liaisons, ce qui a pour effet de donner une courbe ressemblant à celle donnée par le "Carnack B". La pente initiale de cette courbe est identique à celle donnée par un traitement U.V. h.p., mais une fois un P_w de 2700 atteint, elle diminue pour devenir identique peu à peu à celle obtenue sans prétraitement de la cellulose.

En examinant la courbe de fractionnement d'une telle cellulose, traitée aux U.V. avec une lampe b.p. + filtre Co, nous remarquons que, outre la particulière hétérogénéité du coton ainsi dégradé (du fait que toutes les fibres n'ont pas été pareillement exposées), le maximum d'homogénéité s'est déplacé de P 1000 à P 500 (tableau 67 et figure 51).

Il y a donc une relation évidente entre les différentes vitesses de dégradation alcaline et le déplacement du maximum d'homogénéité :

Un traitement très doux aux U.V. provoque une sensibilisation à la dégradation alcaline de certaines liaisons et en même temps une rupture préférentielle des liaisons situées tous les 500 motifs.

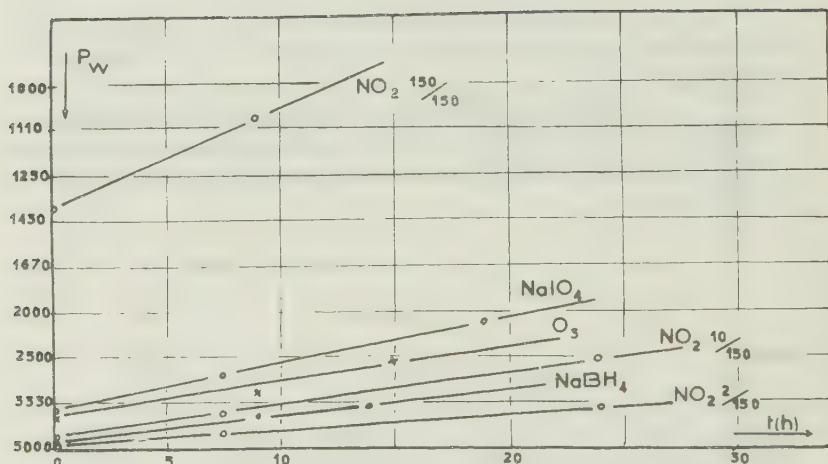


fig.47 - Dégradation alcaline de l'alcali-cellulose "Amérique" à 22°C après différents prétraitements.

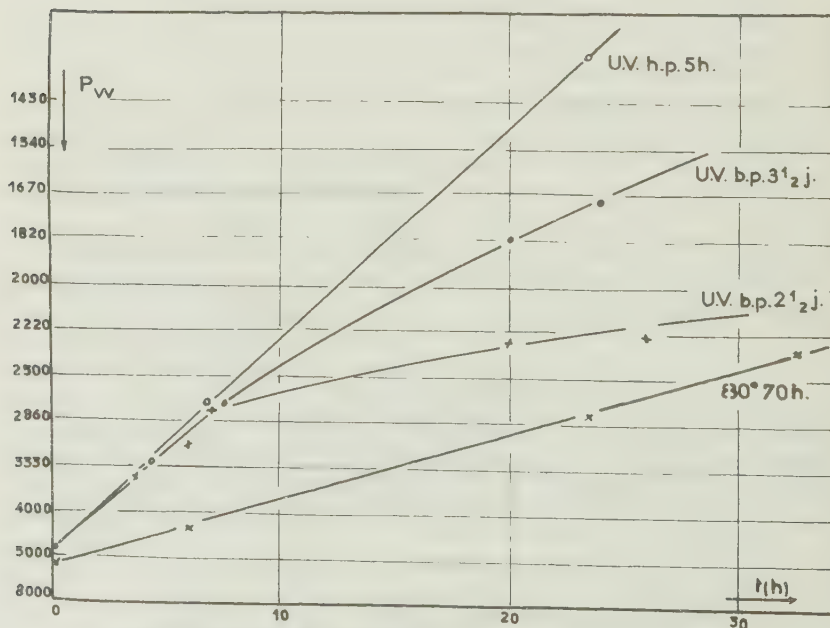


fig.48 - Dégradation alcaline de l'alcali-cellulose à 22°C après différents prétraitements.

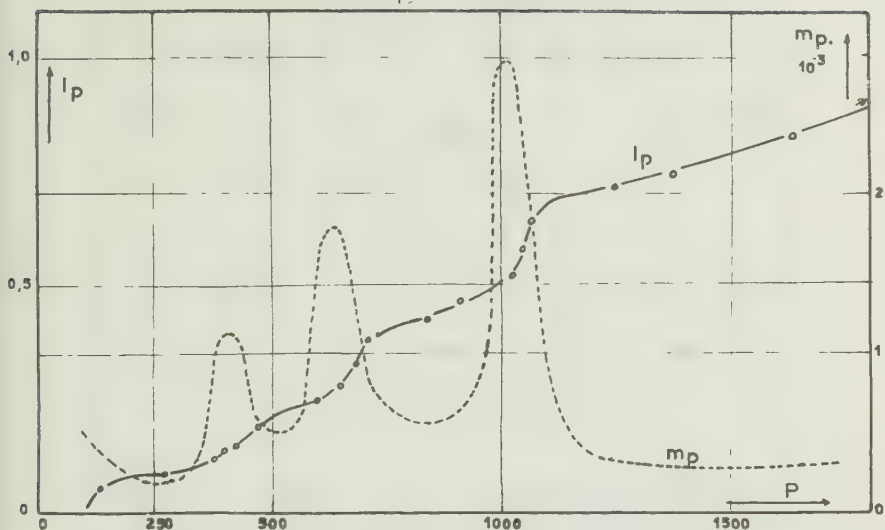


fig.46 - Courbe de distribution de l'alcali-cellulose "Amérique" après dégradation pendant 45.30 h; à 22°C.

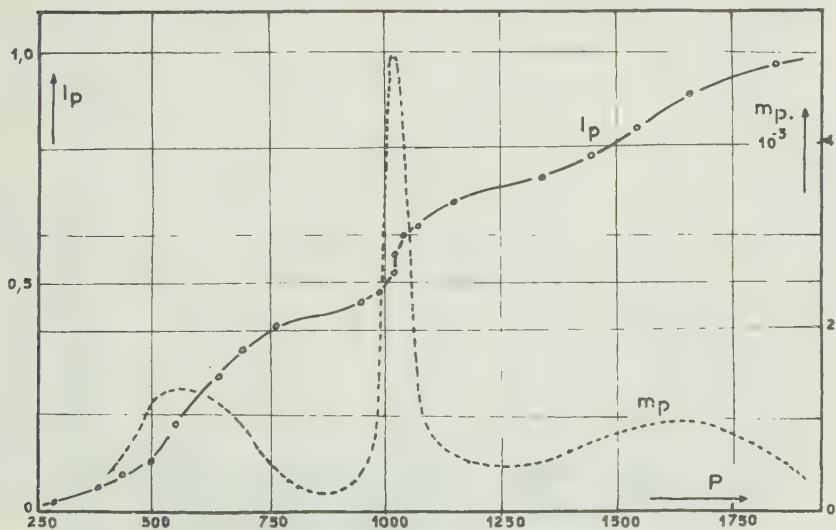


fig.48 - Courbe de distribution de l'alcali-cellulose "Amérique" après prétraitement avec NaIO_4 et dégradation alcaline.

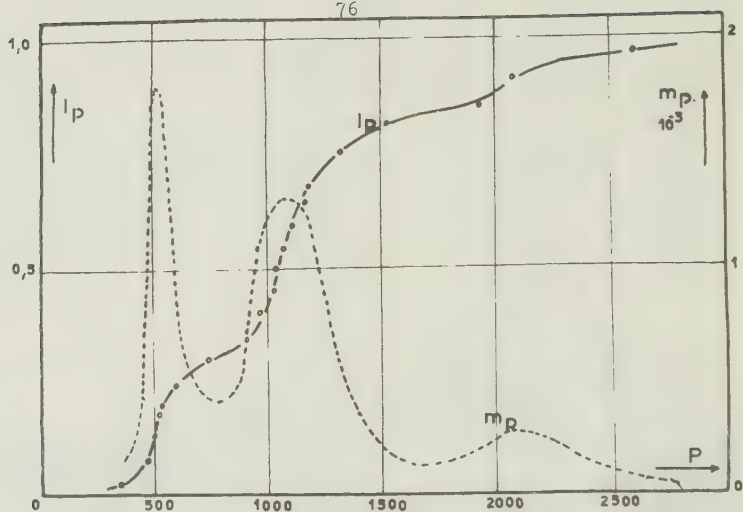


fig.50 - Courbe de distribution de la cellulose de coton "Amérique" traitée à la chaleur à 80°C pendant 1000h.

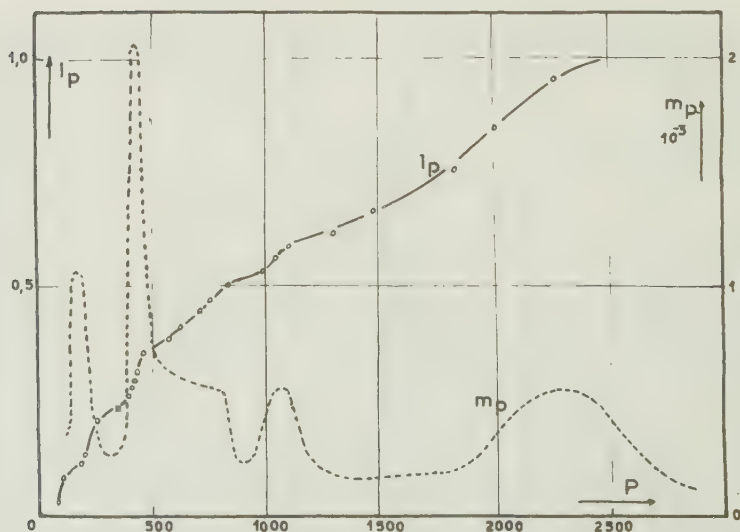


fig.51 - Courbe de distribution du coton "Amérique" après traitement aux rayons U.V. (lampe b.p.)

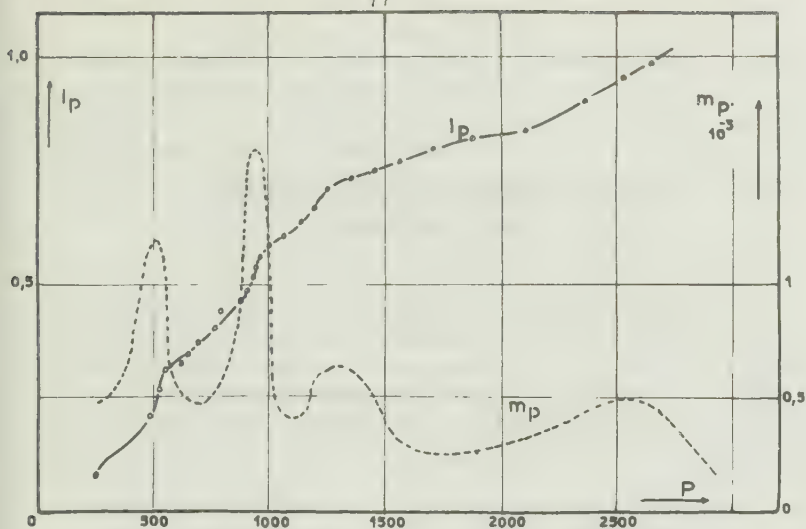


fig.52 - Courbe de distribution de la cellulose dégradée 8 h.
dans le cuân à 20°C.

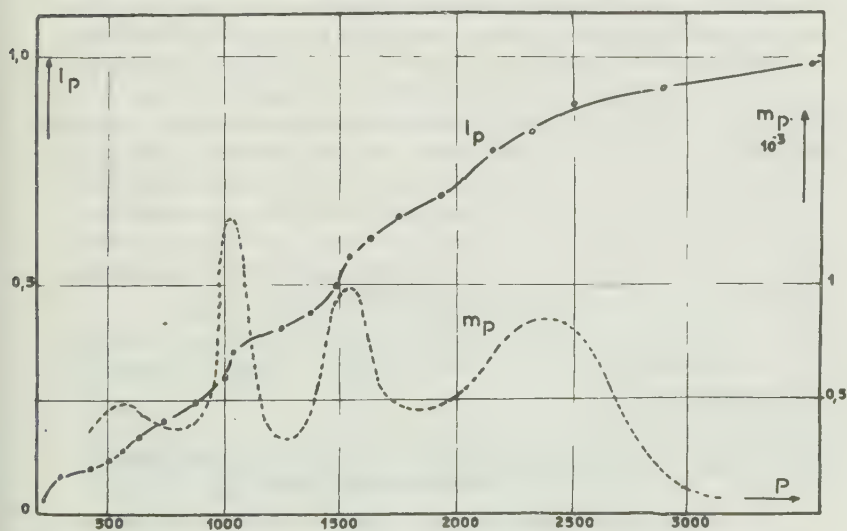


fig.53 - Courbe de distribution de la cellulose dégradée 15 mn.
dans le cuân à 20°C.

EXAMEN DE LA DEGRADATION OXYDATIVE HOMOGENE
DE LA CELLULOSE.

Après avoir étudié le comportement de la cellulose à la dégradation acide et alcaline homogène, et éclairci certaines propriétés caractéristiques des points sensibles dans ce domaine, il se pose la question de savoir si les résultats trouvés permettent de pouvoir expliquer certains comportements de la cellulose lors de sa dégradation en milieu homogène.

D'après des travaux d'jà anciens, il est en effet connu que la cellulose dissoute dans le "cuoxam" se dégrade très rapidement en présence d'oxygène à la température ordinaire. De plus, SCHULZ et SING (91) au cours de mesures cinétiques, ont mis en évidence que cette dégradation se produisait suivant deux constantes de vitesses différentes k_0 et k_1 , d'ordre 0 et 1. Ils en ont déduit l'existence de plusieurs types de liaisons, rendant responsables les points sensibles de la grande vitesse initiale de dégradation. D'autre part, HUSEMANN et plus récemment SCHULZ et MARX (7), HUSEMANN et SPINGLER (26) ont mis en évidence, par les courbes de fractionnement, un maximum d'homogénéité pour $P = 500$, prouvant donc ainsi l'existence de liaisons rompues préférentiellement. Parallèlement à celà, des constatations ont été faites que la cellulose dissoute dans le "cuñ" par exemple était beaucoup moins sensible et ne se dégradait que très lentement en présence d'oxygène (92).

Nous avons donc recherché quelles étaient les raisons de cette différence et si les points sensibles jouaient ici un rôle quelconque.

Courbes de distribution de la cellulose dégradée dans le "cuoxam"
et de celle dégradée dans le "cuñ"

Pour cela, le meilleur moyen nous a paru de déterminer les courbes de distribution du coton "Amérique" dégradé suivant les deux façons et de les comparer.

Nous avons donc dissous d'une part, 1,5 g de coton "Amérique" dans 500 cm³ de "Cuoxam" et d'autre part 1,5 g du même coton dans 800 cm³ de "Cuën", le tout sous atmosphère d'azote. Nous avons ensuite fait barboter un très léger courant d'air saturé en NH₃ dans la solution de "cuoxam" pendant 15 mn et un courant de O₂ pendant 8 h dans la solution de "cuën", afin d'avoir approximativement le même D.P.

Puis nous avons reprécipitée la cellulose des deux solutions dans une solution de sel de Seignette ; après lavage, stabilisation et nitration, nous avons fait un fractionnement des deux essais. Les résultats sont exprimés dans les tableaux 68 et 69 et dans les courbes 52 et 53.

Nous nous apercevons que les deux courbes ont le même aspect, avec une hétérogénéité à peu près équivalente. En particulier le palier à P 1000 se retrouve dans les deux essais. Dans les deux cas, on peut en conclure que les liaisons sensibles ont été préférentiellement rompues.

La différence dans les vitesses de dégradation ne serait donc nullement un effet des points sensibles et proviendrait exclusivement des propriétés mêmes des complexes utilisés.

Afin de contrôler et d'expliquer cette hypothèse, nous avons étudié la dégradation alcaline d'un dérivé cellulosique qui est déjà soluble dans l'eau ; ceci nous permet en effet de vérifier si les points sensibles ne jouent aucun rôle dans cette dégradation et dans la négative d'expliquer cette différence de vitesse de dégradation en faisant varier les différentes conditions opératoires sans se préoccuper de la solubilité du produit. Pour ces raisons, nous avons utilisé l'oxéthylcellulose.

Dégradation de l'OEC* dans NaOH

Nous avons voulu vérifier tout d'abord l'influence qu'ont certains ions métalliques, et en particulier Cu⁺⁺, sur la dégradation alcaline de l'OEC.

* Dans la suite de ce travail, nous avons utilisé les abréviations suivantes :

oxéthylcellulose = OEC

éthylènediamine = EDA ou (en)

Diméthylglyoxime = DMG ou DH₂

avec : CH₃-C=N-O- = DH-

CH₃-C=N-O- = D

CH₃-C=N-OH

CH₃-C=N-O-

Glyoxime = Gl.

Depuis les travaux de WILSON (93) (94) puis ceux de DAVIDSON (95), de BARTELL (96) de LOTTERMOSER (97) et de SCHROTER (98) nous savons que la dégradation oxydative hétérogène de la cellulose est fortement influencée par la présence d'ions métalliques, agissant soit comme catalyseurs, soit comme inhibiteurs ; ENTWISTLE (99) explique ce phénomène par l'aptitude de certains métaux à favoriser l'autoxydation par la décomposition des peroxydes formés en radicaux libres.

Cette dégradation a été obtenue par mélange de 3 cm³ d'une solution à 4 g/l de OEC et de 3 cm³ de NaOH N/1 à 35°C avec un très léger barbotage de O₂. Nous signalons, qu'au cours de ce chapitre, nous effectuerons les dégradations sous courant de O₂ aussi faible que possible, destiné uniquement à conserver une solution saturée en O₂, un courant trop fort entraînant une évaporation appréciable de la solution (91).

Nous avons obtenu les résultats suivants, mentionnés dans le tableau 70 et dans la figure 54.

t(h)	η_{sp}	
	NaOH	NaOH + Cu ⁺⁺
0.20	0,514	0,527
1	0,507	0,310
2.30	0,503	0,250
2.		0,202
2.40		0,173

Tableau 70

Nous voyons donc que la présence d'une quantité infime de Cu⁺⁺ (ou Cu⁺) accélère considérablement la dégradation de l'OEC.

Dégradation de l'OEC dans l'EDA en présence de différents ions métalliques.

Ces dégradations ont été opérées par mélange d'une solution d'OEC à 4 g/l à une solution aqueuse du complexe voulu. Les complexes étudiés, préparés suivant les indications de JAYME (100-104) sont les suivants :

Cuën	$\text{Cu(en)}_2\text{OH}_2$	8 %	Cu(OH)_2	10 % en
Coën	$\text{Cu(en)}_3\text{OH}_2$	12 %	Co(OH)_2	35 % en
Cadoxem	$\text{Cd(en)}_3\text{OH}_2$	8 %	Cd(OH)_2	30 % en
Zincoxem	$\text{Zn(en)}_3\text{OH}_2$	8 %	Zn(OH)_2	30 % en
Nioxem	$\text{Ni(en)}_3\text{OH}_2$	8 %	Ni(OH)_2	30 % en
Fe-EDA	$\text{Fe(en)}_3\text{OH}_3$	8 %	Fe(OH)_3	30 % en

Mélange de 3cm^3 de solution OEC avec 3cm^3 de solution de complexe. Dégradation à 35° par barbotage de O_2 .

Nous avons obtenu les résultats suivants (tableau 71 et courbes 55.)

t(h)	η_{sp}						
	Cu^{++}	Co^{++}	Cd^{++}	Zn^{++}	Ni^{++}	Fe^{+++}	cuoxam
0.10	0,560	0,550	0,540	0,468	0,471	0,540	0,550
0.30	0,544	0,455	0,538	0,470	0,471		0,417
1.	0,524	0,418	0,536	0,467	0,471	0,540	0,294
2.	0,483	0,391	0,534	0,468		0,536	0,294
3.			0,530				
4.	0,416						0,080
5.	0,390	0,376	0,520				0,041
9.			0,510				

Tableau 71

Nous avons également inscrit les valeurs trouvées pour le "cuoxam" à titre de comparaison. Le t_0 a été mesuré dans les mêmes conditions que le t d'écoulement avec OEC. Nous remarquons que le t_0 ne demeure pas constant, mais croît légèrement du fait du barbotage de O_2 dans la solution.

Nous voyons que les résultats sont équivalents à ceux habituellement obtenus avec le coton dissous dans ces différents solvants. La dégradation est très rapide avec le "cuoxam", mais moins rapide avec le "Cuën" et le "Coën" ; une dégradation se fait encore sentir avec le "Cadoxem". Avec Fe, Ni, Zn, il ne se produit pratiquement plus aucune dégradation.

D'autre part, nous avons aussi prouvé que la vitesse de dégradation dépendait beaucoup de la quantité en ions métalliques ajoutés.

Par exemple, nous avons procédé aux dégradations suivantes: mélange de 3 cm^3 de solution OEC avec 3 cm^3 de solution EDA 10 % + $\text{Cu}(\text{OH})_2$ correspondant à $x \text{ g/l}$ dans la solution d'EDA (tableau 72 et figure 56).

t(h)	η_{sp}		
	x = 2	x = 5	x = 100
0.10	0,580	0,580	0,560
0.30	0,580	0,575	0,544
1.	0,579	0,571	0,524
2	0,579	0,567	0,483
4	0,578	0,562	0,416
6	0,578	0,555	

Tableau 72

Nous nous apercevons qu'il faut au moins une solution d'EDA avec 5 g/l de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ pour avoir un début de dégradation.

L'effet de la concentration en EDA de la solution a également été contrôlé. Nous constatons, dans le tableau 73 et figure 57, que plus la solution est concentrée, plus elle est alcaline et plus son action est rapide.

t(h)	η_{sp}	
	10 %	35 %
0.10	0,560	0,620
0.30	0,544	0,570
1	0,524	0,494
2	0,483	0,345
3	0,447	0,255
5	0,388	0,194

Tableau 73

Nous avons remarqué aussi que quelques traces de Cu^{++} suffisent à dégrader une solution à base de "Nicoxem". Grâce à la différence des constantes de stabilité, ($\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co}$), le Cu déplace alors le Ni de son complexe.

Enfin, nous avons comparé l'activité du Co^{+++} et du Cu^{++} . Nous avons dissous :

13,8 mg $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 3 cm³ EDA 35 % $\rightarrow$ 0,02 m/l
 5,7 mg Cu_2Cl_2 dans 3 cm³ EDA 35 % $\rightarrow$ 0,02 m/l

Par mélange avec 3 cm³ d'une solution d'OEC, nous avons obtenu les dégradations exprimées dans le tableau 74 et les courbes 58

t(h)	η_{sp}	
	0,02 m/l Co	0,02 m/l Cu
0.05	0,600	0,602
1.	0,512	0,600
1.30	0,487	0,601
3.25	0,455	0,600
4.30	0,416	0,600

Tableau 74

De cette comparaison, il ressort que le Co est environ dix fois plus actif que le Cu.

Nous constatons donc que les différents comportements de la cellulose dissoute dans ces divers solvants, en particulier, dans le "Cuoxam" et le "Cuén", sont uniquement dus à la structure des complexes eux-mêmes et en aucun cas à la structure de la cellulose.

Effet de la diméthylglyoxime

Suivant une remarque de CLAEISSON * il nous a semblé intéressant de compléter cette étude sur les effets catalyseurs en dégradation alcaline homogène en examinant l'influence de la diméthylglyoxime et de la glyoxime.

* Remarque verbale faite au cours d'une discussion lors du Symposium sur la Cellulose à BADEN-BADEN en 1959.

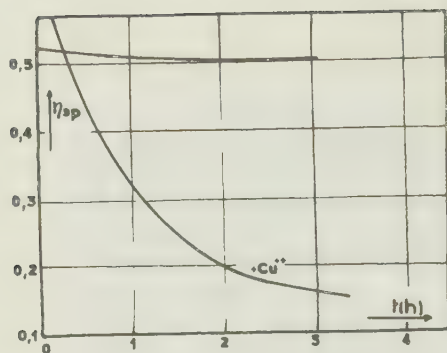


fig.54 - Dégradation de l'oxéthylcellulose dans NaOH avec et sans Cu^{++} .

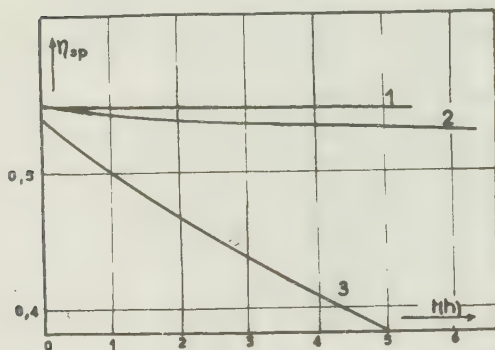


fig.56 - Dégradation de l'oxéthylcellulose dans une solution de Cu^{++} avec différentes concentrations en Cu^{++}

1 - 2 g/l
2 - 5 g/l
3 - 100 g/l

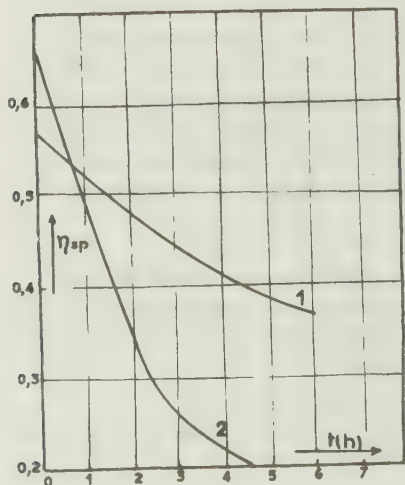


fig.57 - Dégradation de l'oxéthylcellulose dans une solution de Cu^{++} avec différentes concentrations en EDA.

1 - 10 %
2 - 35 %

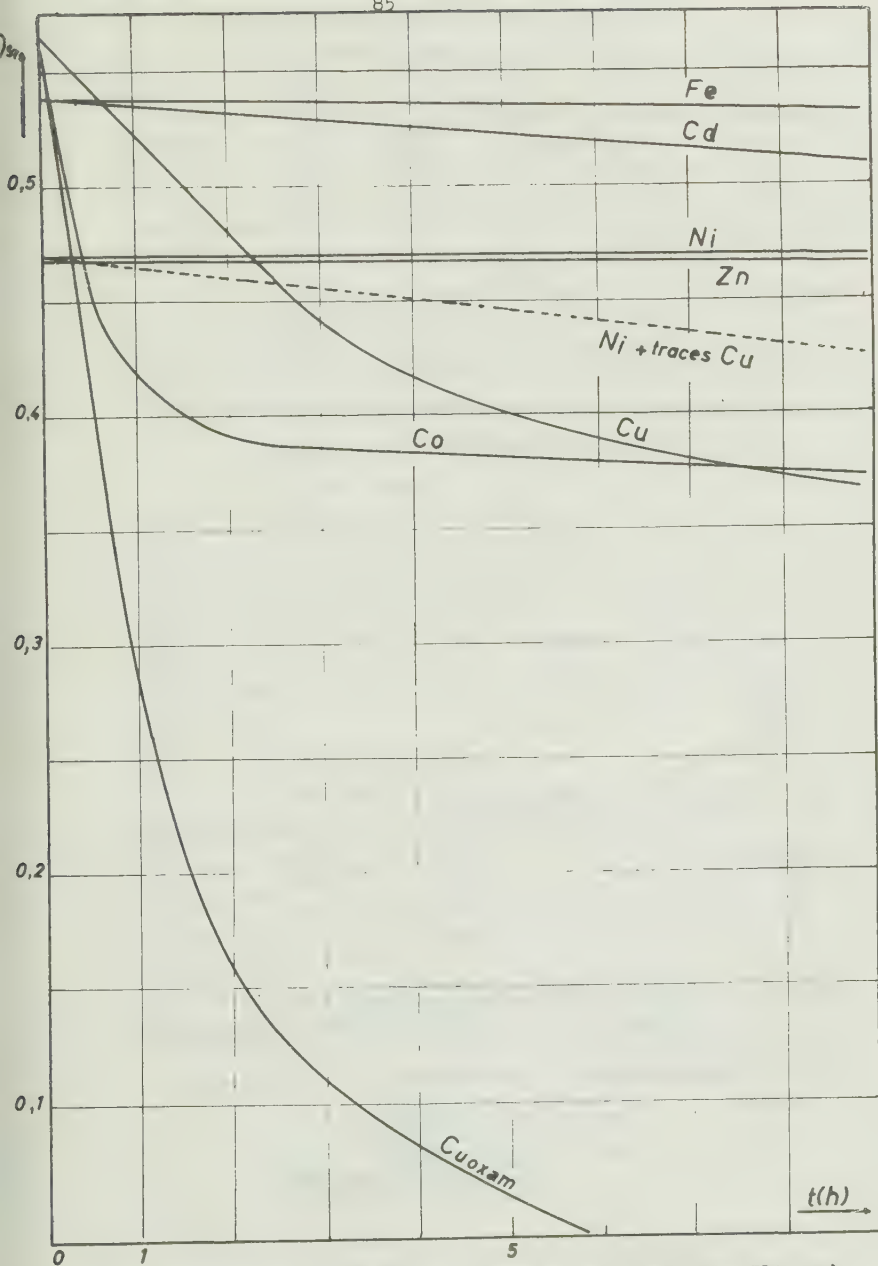


fig.55 - Dégradation de l'OEC dans le cuexam ou en solution EDA après addition de différents ions métalliques. (à 35°).

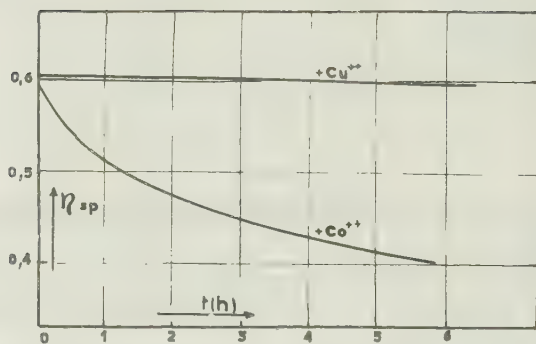


fig.58 - Dégradation de l'oxéthylcellulose en solution EDA avec 0,02 mole/l de Cu^{++} ou de Co^{++} .

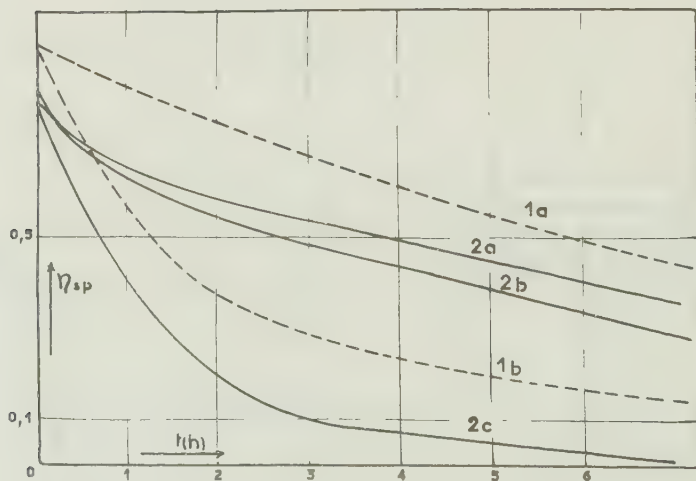


fig.59 - Dégradation de la cellulose de coton dans le Cu^{++} à 30°C.

essai n°1	1a	sans DMG
	1b	avec DMG
essai n°2	2a	sans DMG
	2b	avec traces DMG
	2c	avec 20-30 mg.DMG

a) Action sur la cellulose de coton

Nous avons dissous 12 mg de coton type "Amérique" dans 250 cm³ d'une solution de "Cuën" (100 g Cu(OH)₂ + 125 g EDA dans 1 l d'eau). Après addition de DMG à une partie de cette solution, la dégradation se fait à 30° par un léger barbotage de O₂. Deux séries d'essais ont été opérées. Elles donnent des résultats absolument identiques quant à l'efficacité de la DMG. Nous nous apercevons que la DMG possède un effet catalytique considérable sur la dégradation alcaline en phase homogène du coton (tableau 75 et figure 59).

D'autre part nous constatons que la dégradation est d'autant plus importante que la quantité de DMG ajoutée est plus grande. En effet, la série II a été complétée par une dégradation avec une quantité infime de DMG (2 à 3 mg dans 10 cm³). Cette courbe de dégradation se situe alors entre les deux autres de la série.

b) Action sur l'oxéthylcellulose

Pour les mêmes raisons que celles énoncées au paragraphe précédent, nous avons recherché si l'effet de la DMG restait le même pour une substance cellulosique au comportement chimique et physique différent de celui du coton. La dégradation de l'OEC a été conduite d'une manière analogue aux expériences précédentes. A chacune des solutions de complexes (Cu(NH₃)₄⁺⁺, Cu(en)₂⁺⁺, Cu(en)₃⁺⁺, Zn(en)₃⁺⁺, Fe(en)₃⁺⁺⁺, Ni(en)₃⁺⁺) on a ajouté une faible quantité de DMG (10 mg). Nous avons comparé les vitesses de dégradation dans le tableau 76 et figure 60-61.

Nous constatons :

- lorsque la solution contient un complexe du Cu⁺⁺, l'effet accélérateur de la DMG est considérable ;
- pour le Cd⁺⁺, l'effet se laisse encore facilement déceler ;
- pour le Fe⁺⁺⁺, Ni⁺⁺, Zn⁺⁺, une addition de DMG n'a aucune influence. Il ne se produit aucune dégradation, qu'il y ait ou non de la DMG ;
- pour le Co⁺⁺, l'effet enregistré est inversé. Une addition de DMG ralentit nettement la dégradation de la OEC.

t(h)	η_{sp}													
	Cuoxam	Cuoxam +	Cuên	Cuên +	Coên	Coên +	Cado- xen	Cado- xen +	Nico- xen	Nico- xen +	Zinco- xen	Zinco- xen +	Fe-EDA	Fe-EDA +
0	0,583	0,583	0,599	0,599	0,575	0,575	0,580	0,580	0,475	0,478	0,474	0,475	0,540	0,543
0,30	0,420	0,237	0,573	0,400	0,455	0,520	0,577	0,567	0,476	0,477	0,475	0,476	0,541	0,544
1	0,297	0,145	0,552	0,241	0,418	0,436	0,576	0,556	0,475	0,477	0,474	0,476	0,542	0,544
2	0,162	0,068	0,506	0,093	0,392	0,482	0,573	0,533	0,475	0,477	0,476	0,475	0,541	0,541
3	0,104	0,042	0,473	0,050	0,391	0,478	0,569	0,512	0,474	0,477	0,474	0,475	0,541	0,542
4	0,080	0,032	0,447	0,021	0,391	0,477	0,565	0,497						
5	0,059	0,022	0,430	0,010	0,390	0,476	0,562	0,482						
6	0,043	0,016					0,559	0,466						
8							0,550	0,444						

Tableau 76

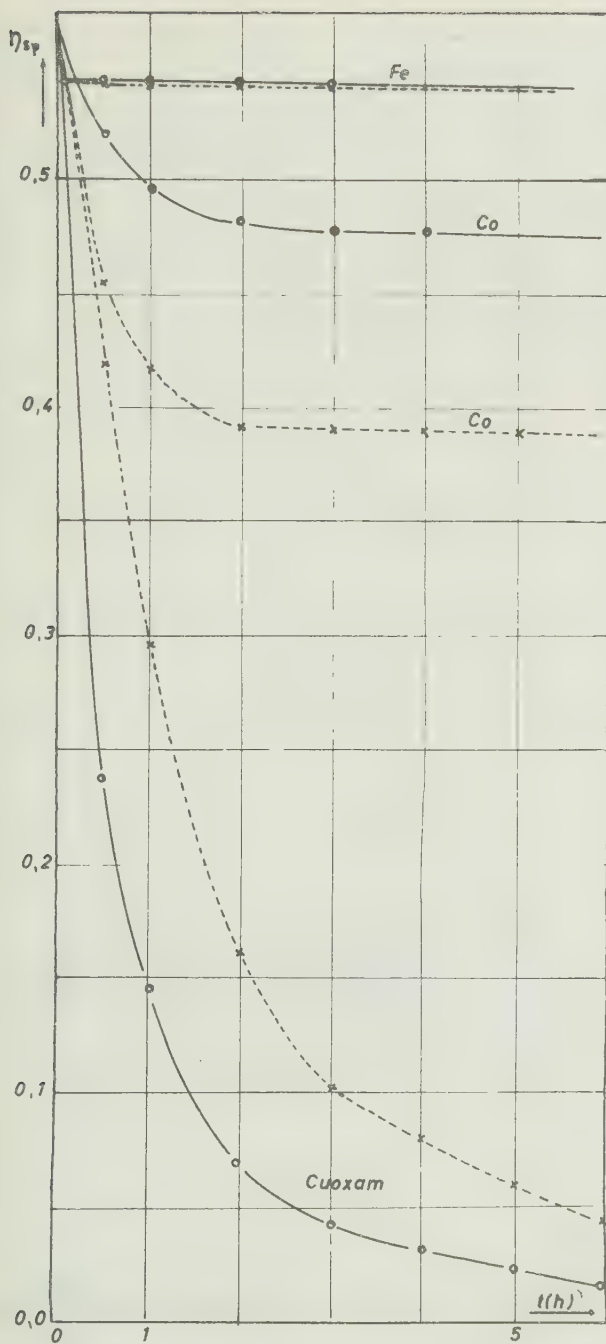


fig.60 -
Influence de la DMG
sur la dégradation
de l'OEC en solution
dans différents
complexes métalliques.

x sans DMG
o avec DMG

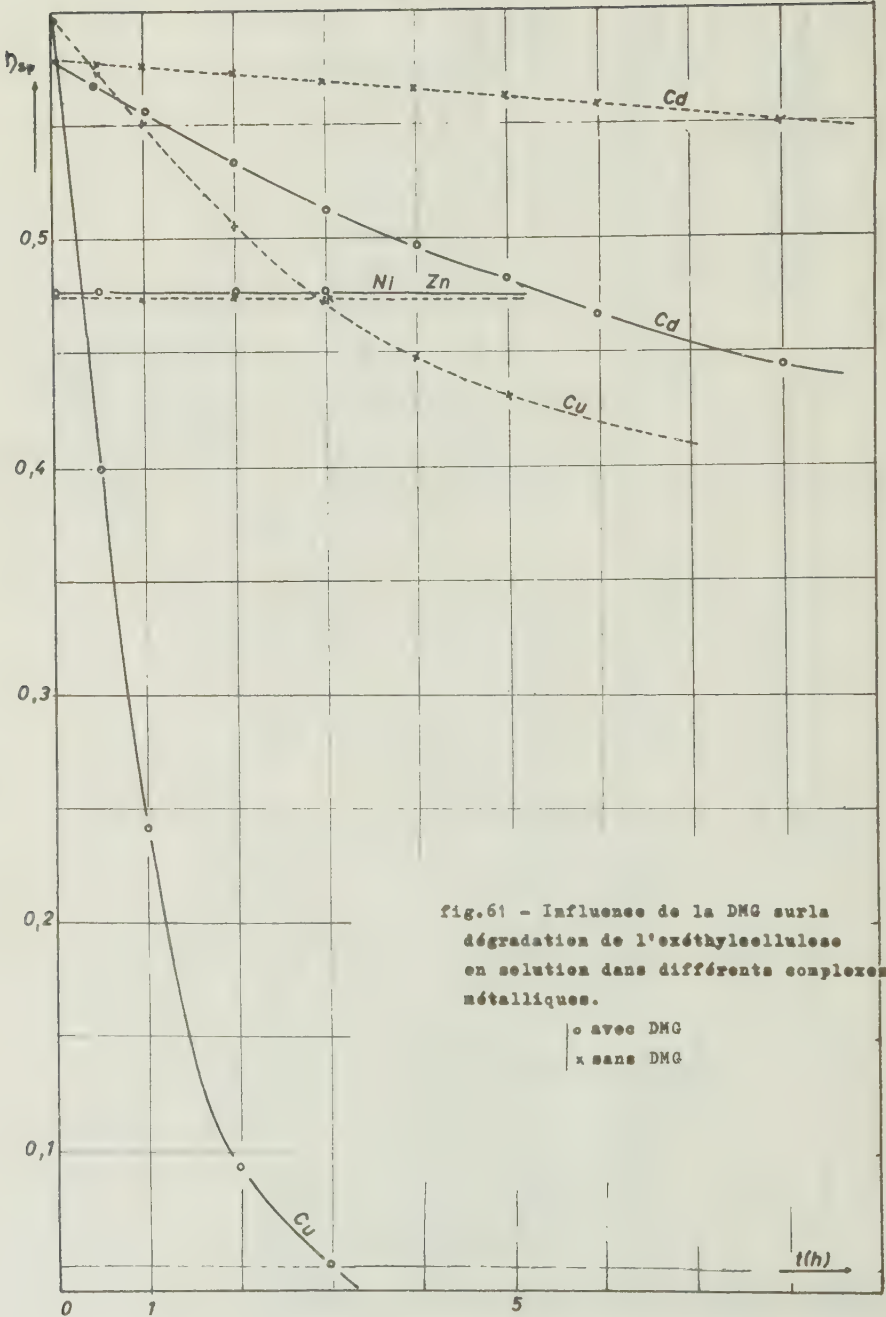


fig.61 - Influence de la DMG sur la dégradation de l'exéthylcellulose en solution dans différents complexes métalliques.

o avec DMG
x sans DMG

Ayant acquis ces résultats pour des solutions où les ions métalliques existent à l'état de complexes, nous avons cherché si l'action de la DMG se trouve modifiée en présence d'ions métalliques pas encore complexés.

Nous avons donc examiné quelle influence a la DMG sur la dégradation de l'OEC dans une solution alcaline de NaOH en présence d'ions métalliques comme Cu^{++} ou Co^{++} . Le tableau 77 et la figure 62 reproduisent la dégradation de 3 cm^3 de OEC dans 3 cm^3 NaOH N/1 en présence de traces de Cu^{++} , avec et sans DMG.

Pour examiner l'effet du Co, nous avons procédé à des essais comparatifs avec la même quantité de DMG (5,3 mg), en présence, d'une part de traces de Cu^{++} et de l'autre de traces de Co^{++} (tableau 78 et figure 63).

Nous constatons que là aussi, les effets sont les mêmes. Une addition de DMG accélère considérablement la dégradation en présence de Cu^{++} et retarde celle-ci en présence de Co^{++} .

t(h)	I		t(h)	II		
	Cuën	Cuën + DMG		Cuën	Cuën + traces DMG	Cuën + DMG
0.	0,910	0,910	0	0,795	0,835	0,797
0.45		0,635	0.05			0,757
1.05	0,820		0.40		0,700	0,483
1.20	0,815		0.45			0,475
1.25		0,440	1.30	0,595		
2.10	0,735		1.40	0,590		
2.15		0,340	1.50			0,220
3.10	0,655		2.45			0,112
4.50		0,193	2.50	0,540	0,490	
5.50	0,495		4.20	0,480		0,078
5.55		0,156	6.15		0,345	0,055
			6.20	0,364		
			7.05	0,345		

Tableau 75

t(h)	η_{sp}	
	Cu	Cu + DMG
0.10	0,527	0,511
1	0,310	0,154
1.30	0,250	0,102
2	0,202	0,077
2.40	0,173	0,057

Tableau 77

t(h)	η_{sp}	
	Cu + DMG	Co + DMG
0.10	0,275	0,330
0.30	0,200	0,321
1	0,134	0,306
2	0,074	0,295
3	0,054	0,292
5.	0,032	0,282

Tableau 78

Effet du complexe DMG - Cu

Afin d'éclairer le mécanisme suivant lequel agit la DMG, nous avons essayé d'isoler le complexe DMG - Cu puis de le faire agir sur une solution de OEC.

Le complexe DMG - Cu a été obtenu par dissolution de la DMG dans l'acétone et addition de Cu_2Cl_2 ; au bout de 1 à 2 heures, le Cu_2Cl_2 s'est dissous entièrement donnant une solution verdâtre . Après filtration et addition de H_2O , on évapore aux 3/4. Il précipite une substance noir-brunâtre, soluble dans l'eau, donnant une coloration brune de formule probable DH_2CuD (105).

1° - Action sur une solution NaOH de OEC

Addition de quelques mg de ce complexe à 3 cm^3 d'une solution d'OEC à $4 \text{ g/l} + 3 \text{ cm}^3$ NaOH N/1/. La dégradation se produit conformément au tableau 79 et à la figure 64. Nous remarquons que la solution ainsi obtenue conserve toujours la même teinte brunâtre du complexe.

t(h)	η_{sp}	
	NaOH	NaOH + compl.
0.05	0,513	0,463
0.30	0,510	0,263
1	0,506	0,137
2	0,500	0,075
4	0,475	0,043

Tableau 79

Nous nous apercevons donc que le complexe DH_2CuD a exactement le même effet sur la dégradation que l'addition successive de Cu^+ puis de DMG.

2° - Action sur une solution EDA de OEC

Addition de quelques mg de ce complexe à 3 cm^3 d'une solution d'OEC à $4 \text{ g/l} + 3 \text{ cm}^3$ EDA à 35 %. Il se produit alors une couleur bleu-vert sombre ne résultant en aucune façon du mélange des couleurs du complexe DMG-Cu brun et EDA-Cu violet. Résultats exprimés dans le tableau 80

t(h)	t ₁ (s) écoulement	t ₂ (s) écoulement.
0	245,2	292,4
0.40	245,6	292,2
1.20	246,2	293,4
2.30	246,1	293,4
3.	245,8	292,4

Tableau 80

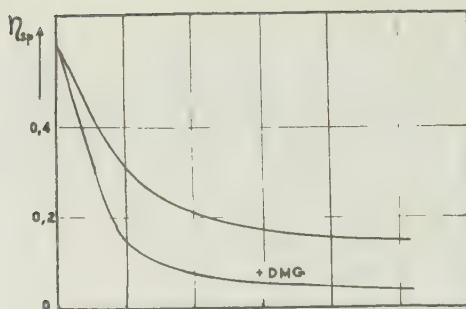


fig.62 - Dégradation de
1'OEC dans NaOH + Cu⁺⁺
à 35° avec et sans DMG.

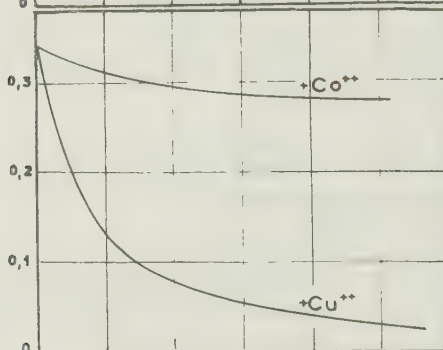


fig.63 - Dégradation de
1'OEC dans NaOH + DMG
avec d'une part addition
de Co⁺⁺ d'autre part de Cu⁺⁺
en quantité équivalente.

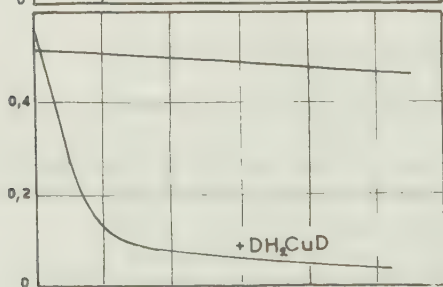


fig.64 - Dégradation de
1'OEC dans NaOH avec et
sans addition du complexe
DH₂CuD.

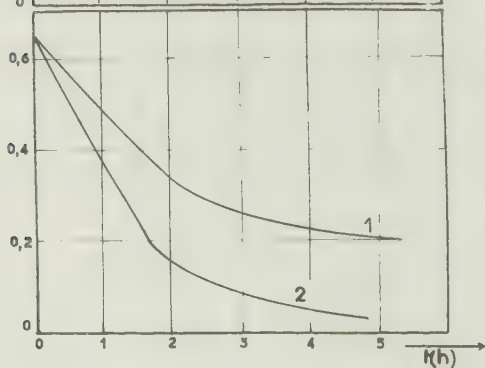


fig.65 - Dégradation de
1'OEC dans 1'EDA avec
Cu₂Cl₂.
1 - solution 1 (sans
complexe)
2 - solution 2 (avec
complexe)

Deux essais successifs ont été entrepris. Nous voyons qu'il ne se produit plus de dégradation.

3° - Dans cette troisième série, nous avons ajouté à la solution d'OEC + solution EDA 35 %, non des cristaux du complexe DMG-Cu, mais de la DMG et du Cu_2Cl_2 en quantité stoechiométrique pour la formation possible du complexe. Trois séries d'essais ont été opérées, en faisant varier l'ordre d'addition des réactifs :

- a) 3 cm^3 sol. EDA 35 % + 3 cm^3 sol. OEC + 3,9 mg CuCl
+ 9,2 mg DMG
- b) 3 cm^3 sol. EDA 35 % + 92 mg DMG + 39 mg CuCl
+ 3 cm^3 sol. OEC
- c) 3 cm^3 sol. EDA 35 % + 3 cm^3 sol. OEC + 39 mg CuCl
+ 92 mg DMG.

Dans les trois cas, nous n'avons pas constaté de dégradation. Il semble donc que l'ordre dans lequel on ajoute les réactifs importe peu. De plus, la couleur bleu-vert sombre des solutions obtenues dans les trois cas est la même, identique au n° 2. Donc le produit formé dans les trois cas semble être le même et est de plus inactif.

4° - Aux solutions précédentes où le Cu et la DMG se trouvent en quantité stoechiométrique, l'EDA en excès, on ajoute des traces de Cu_2Cl_2 . La solution reste vert-bleu et aucune dégradation n'est constatée.

Mais, si la dose de Cu_2Cl_2 ajoutée devient plus importante, alors la solution vire subitement au bleu-violet et on observe une dégradation importante de la solution. La DMG présente dans la solution joue alors le même rôle catalytique qu'elle avait lorsqu'elle était simplement ajoutée à une solution de "Cuën". L'effet catalytique est donc rétabli (tableau 81 et courbe 65).

t(h)	η_{sp}	
	I	2
0.10	0,620	0,604
0.30	0,570	0,500
1.05	0,486	0,328
2	0,346	0,155
4	0,221	0,068
5.05	0,192	0,049

Tableau 81

Dans le tableau 81, les deux essais ont été effectués de la façon suivante :

- 1 - 3 cm³ sol. EDA 35 % + 0,3 g CuCl + 3 cm³ sol OEC
 2 - 3 cm³ sol. EDA 35 % + qq mg complexe + 0,3 g CuCl + 3 cm³ sol. OEC.

Effet de la Glyoxime

Pour terminer cette étude, nous avons examiné si le comportement de la DMG se retrouvait dans d'autres composés à fonction oxime, comme la glyoxime, utilisée à cause de son obtention facile par action de l'hydroxylamine sur une solution alcoolique de glyoxal (106).

1° - Action sur une solution sodique de OEC en présence de Cu⁺⁺

Une solution de OEC est dégradée par mélange avec une solution sodique N/1 en présence de Cu⁺⁺ à 35°C avec et sans glyoxime. Dans le tableau 82 et la figure 66, on constate que la Gl. possède aussi une activité catalysatrice sur la dégradation alcaline.

t(h)	η_{sp}	
	avec Gl	Sans Gl
0.	0,607	0,607
0.35	0,564	0,555
1.25	0,480	0,504
3.25	0,353	0,429
5	0,294	0,395
8.15	0,253	0,350

Tableau 82

2° - Action sur une solution de Cu⁺⁺ d'OEC et de cellulose

Mélange de 3 cm³ d'une solution de Cu⁺⁺ avec 3 cm³ d'une solution d'OEC. On s'aperçoit alors (tableau 83 et courbes 67) que l'addition de Gl ne provoque plus aucune accélération de la dégradation.

t(h)	η_{sp}	
	sans Gl	avec Gl
0.20	0,585	0,586
1	0,553	0,568
1.30	0,511	0,515
2	0,481	0,482
2.35	0,451	0,445
3.10	0,426	0,413

Tableau 83

Ceci a été également vérifié dans le tableau 84 et la figure 68, pour une solution de coton dans le Cuën, qui ne se dégrade en présence de Gl qu'avec une vitesse sensiblement identique.

t(h)	η_{sp}	
	sans Gl	avec Gl
0	2,195	1,940
0.25	1,125	1,850
1.25	1,730	1,653
1.50	1,515	1,468
2.40	1,196	1,187
3.10	1,083	1,054
5.	0,770	0,706

Tableau 84

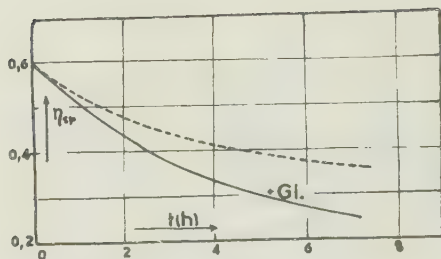


fig.66 - Dégradation de l'OEC dans une solution de NaOH avec et sans Glyoxime.

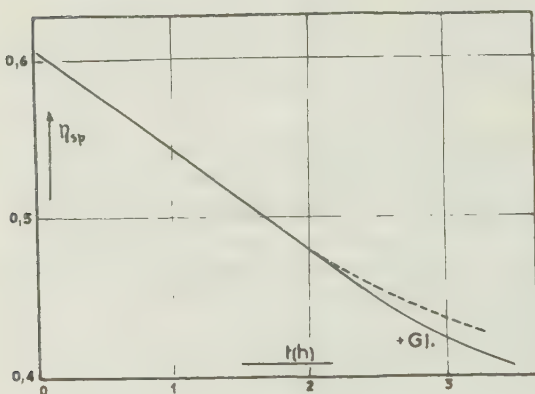


fig.67 - Dégradation de L'OEC dans une solution de Cu^{2+} avec et sans Glyoxime.

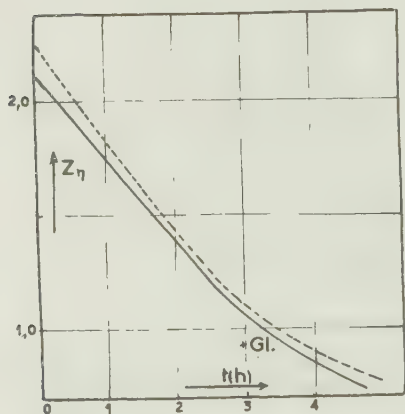


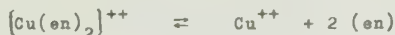
fig.68 - Dégradation de la cellulose de coton dans le Cu^{2+} avec et sans Glyoxime.

Discussion

Il est connu depuis longtemps que certains ions métalliques catalysent bon nombre de réaction d'oxydations et qu'inversement la présence de certains corps organiques peut favoriser l'oxydation de ces mêmes ions. Par exemple, Co^{++} s'oxyde relativement lentement en Co^{+++} , mais cette oxydation devient beaucoup plus rapide en présence de NH_3 ou d'EDA (107). Les ions particulièrement actifs sont ceux qui possèdent une configuration électronique particulière pouvant s'ioniser avec formation d'une couche électronique incomplète. Ces ions pouvant sans difficulté passer d'un degré d'oxydation à un autre, il se produit un échange d'électrons constant entre l'oxydant, les ions et le composé oxydé. C'est à ceci qu'il faut rapporter les effets de catalyse du Cu^{++} durant la dégradation de l'OEC dans NaOH.

En présence de NH_3 ou de EDA, la même chose a lieu. Il semble même qu'une fois complexés, ces métaux agissent encore plus fortement. Ces ions métalliques sont alors vraisemblablement beaucoup plus polarisés du fait de l'apport d'électrons supplémentaires d'une part et de la stabilisation de leur couche électronique extérieure d'autre part.

L'origine de cette catalyse n'est évidemment pas toujours le fait des ions non complexés résultant de l'équilibre déterminé par la constante de stabilité. En effet la teneur en ions métalliques à l'état libre est excessivement faible ; par exemple, pour Cu^{++} et (en), on a :



$$\text{avec : } K = \frac{[\text{Cu(en)}_2]^{++}}{[\text{Cu}^{++}][\text{en}]^2} = 10^{20,03}$$

En supposant :

$$[(\text{en})] = [\text{Cu}] \text{ et } [\text{Cu(en)}_2]^{++} = I$$

on aurait :

$$[\text{Cu}^{++}] = 1,46 \cdot 10^{-7}$$

Or, à cette concentration, le Cu ne provoque aucun effet mesurable.

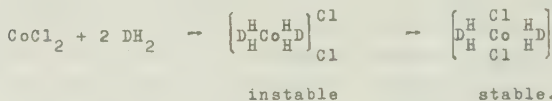
Avec la DMG, le cuivre forme les complexes suivants (105) :

DHCuDH (obtenu en milieu alcoolique)

DH_2CuD (obtenu avec Cu_2Cl_2 dans l'alcool et dilution avec H_2O)

Dans ce complexe, le Cu possède encore la même liberté que dans le complexe ammoniacal ou aminé. Les expériences précédentes nous ont montré que son action catalysante était en réalité encore plus puissante (dégradation dans NaOH avec traces du complexe DH_2CuD).

Le CoCl_2 par contre, forme le complexe suivant (108) :



Il est clair que dans ce complexe, le Co ne présente plus aucune activité électronique avec l'extérieur. Il est bloqué, donc ne présente plus aucun effet catalytique.

Par addition de DMG à une solution du complexe EDA - métal, il faut envisager les trois cas trouvés précédemment :

1° - Pour le Cu, on a le complexe $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{++}$.

Etant donné le volume particulièrement faible de l'ion Cu^{++} et la grosseur des complexants mis en présence (EDA et DMG), et également la différence des constantes de stabilité, il est probable que l'équilibre se déplace comme suit :

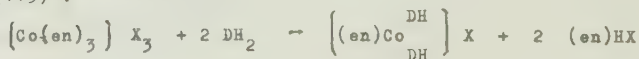


$$\text{pK} = 20,03$$

$$\text{pK} = 23,30 \text{ (109) (110-111)}$$

Ceci s'accorderait parfaitement avec le fait que le cuivre continue d'avoir une action qui est, d'après les mesures effectuées, encore plus puissante que celle du complexe $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{++}$ et que l'effet observé croît avec la quantité de DMG ajoutée.

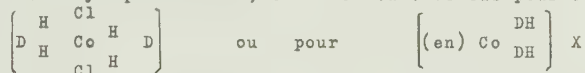
2° - Pour le Co, il se produit alors un composé différent (112) (113) :



Ce composé n'a plus alors d'action car le Co est entièrement bloqué. De plus, la concentration des ions non complexés par la DMG diminue, ce qui entraîne un ralentissement de la catalyse.

3° - Pour les autres métaux qui n'ont aucune influence sur la dégradation, il est normal qu'ils conservent leur inactivité en présence de DMG.

Enfin, lorsque le cuivre et la DMG se trouvent dans une solution d'EDA en quantité stoechiométrique pour la formation du complexe DH_2CuD (soit directement formé dans le milieu réactionnel, ou isolé d'abord et ajouté ensuite), il se forme alors un composé (le même dans les deux cas) qui semble entièrement inactif. Ce composé serait tout simplement constitué par une addition de molécules d'EDA sur le complexe oximique neutralisant en quelque sorte le pouvoir catalytique du Cu^{++} , comme c'était le cas pour :



On aurait alors vraisemblablement remplacement des molécules d' H_2O attachées au complexe et qui lui laissent son activité normale par une molécule d'EDA, plus grosse, bloquant toute activité.



On voit donc que tant que l'EDA se trouve en quantité molaire équivalente ou en excès par rapport au complexe formé, il ne se produit aucune dégradation, car tous les ions Cu^{++} font partie du complexe devenu inactif. Mais au moment même où il y a addition de Cu_2Cl_2 et dilution, la solution qui était auparavant bleu-vert sombre, prend subitement la couleur du complexe $[Cu(en)_2]^{++}$ bleu-violet ; il y a déplacement de l'équilibre, le complexe DH_2CuD est libéré et peut agir de nouveau. Ce déplacement d'équilibre dépend naturellement de la quantité d'ions Cu^{++} introduits et plus on ajoute de Cu^{++} , plus le complexe DH_2CuD reprend son influence initiale.

Les mêmes explications sont valables pour la Glyoxime. Il existe une seule différence qui réside dans le fait que la glyoxime active beaucoup moins les ions métalliques que la DMC. Cette activation serait à peu près du même ordre de grandeur que celle provoquée par l'EDA. Ceci expliquerait le fait qu'une addition de glyoxime dans une solution de "Cuën" ne provoque aucun effet catalytique supplémentaire.

PARTIE EXPERIMENTALE

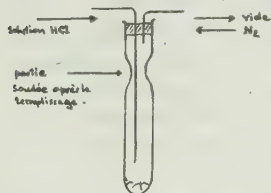
Purification du coton

La purification du coton, comme celle du reste des autres matières utilisées (Ramie), consiste à isoler à l'état le plus pur possible, les fibres cellulosiques.

Extraction tout d'abord au Soxhlet, avec de l'acétone et du benzène, des matières cireuses et des graisses pendant 5 à 8 h. Pour l'élimination des substances pectiques (acides pectiques, uro-niques, galactanes), de la lignine et des héli-celluloses, cuisson pendant au moins 4 h avec NaOH à 2 % sous atmosphère de N_2 pur. Addition possible de quelques grammes de dithionite (jusqu'à 1 %) de façon à ce qu'aucune oxydation ne puisse avoir lieu. Au bout de 4 h, neutralisation de la solution de soude avec CH_3COOH dilué, toujours sous atmosphère de N_2 . Lavage vigoureux à l'eau jusqu'à réaction neutre. Séchage à l'acétone.

Dégradation de la cellulose sous atmosphère de N_2

Lorsque le temps de dégradation ne dépasse pas un jour, des ballons de 250 cm³ ordinaires ont été utilisés, après avoir éliminé l'air en effectuant le vide et par des remplissages successifs avec de l'azote privé de O_2 par barbotage dans différentes solutions de $CrCl_2$.



Pour des temps de dégradation plus longs, on utilise des récipients en forme de bombe, de 200 à 300 cm³, ayant une ouverture suffisamment étroite pour pouvoir facilement se souder, afin d'éviter toute rentrée d'air pendant la période de dégradation.

Mercerisation et dégradation oxydante de la cellulose

Sous atmosphère de N_2 , la cellulose est purifiée puis traitée par une solution⁺ à 17,5 % pendant 24 h à 0°C. Elimination ensuite de la solution de soude par pressage des fibres jusqu'à ce que le poids de l'alcali-cellulose ainsi formé soit égal à 4 fois le poids initial. La dégradation oxydante a lieu à l'abri de CO_2 de l'air, de manière à éviter de modifier la concentration en NaOH du coton, et à température constante. Après des périodes déterminées, des essais sont prélevés, neutralisés avec CH_3COOH 50 %, lavés avec H_2O et séchés à l'acétone.

Reprécipitation de la cellulose

Dissolution du coton dans le "Cuoxam" sous atmosphère de N_2 (10 g de coton pour 3 l. de "Cuoxam"). Après 24 h, les fibres cellulosiques sont normalement dissoutes et l'on peut procéder à leur reprécipitation sous atmosphère de N_2 , après filtration, dans 10 l d'une solution à 5 % de sel de Seignette qui détruit le complexe. Pour obtenir un produit facilement lavable et suffisamment fibreux, il est nécessaire que la reprécipitation se fasse lentement avec une agitation vigoureuse de la solution de sel de Seignette. Nous avons vu que la précipitation était meilleure en présence de méthanol et en maintenant la solution faiblement alcaline par addition d'acide acétique dilué tout au long de l'opération. Il est nécessaire de laver plusieurs fois la cellulose ainsi obtenue avec une solution de sel de Seignette et souvent avec HCl très dilué afin de la débarrasser des dernières traces de Cu. La stabilisation des fibres cellulosiques consiste en une élimination complète de l'eau. Celle-ci a lieu par lavage pendant 24 h, dans des solvants de plus en plus hydrophobes, inclus dans les fibres, le suivant déplaçant le précédent : méthanol, acétone, cyclohexane. Le cyclohexane est éliminé par broyage des fibres dans un mortier chaud. La cellulose reprécipitée doit être gardée à l'abri de l'humidité.

⁺) de soude.

Nitration de la cellulose

Le mélange nitrant est préparé suivant les indications de STAUDINGER et MOHR (114) et de ALEXANDER et MITCHELL (115). Mélange de $272 \text{ cm}^3 \text{ H}_3\text{PO}_4$ ($d = 1,7$) avec $400 \text{ g P}_2\text{O}_5$. Après dissolution et refroidissement du mélange dans un bain de glace, on ajoute lentement 350 cm^3 de HNO_3 fumant de façon à ce que la température ne s'élève pas au-dessus de 13°C . Filtration du mélange et addition de 5 g de cellulose. Une nitration de 3 à 4 h à 0° a été jugée suffisante, une durée plus longue n'ayant pas réussi à augmenter le pourcentage en N_2 :

(Analyse par la méthode de Dumas) :

après 3 h	12,65 %
après 12 h	12,78 %
après 24 h	12,76 %

Afin d'obtenir un pourcentage de N_2 plus élevé, on a essayé de nitrer une deuxième fois la cellulose après stabilisation. Les résultats ne sont guère différents :

1ère Nitration	N %	12,68
2ème Nitration	"	12,76

Après nitration, le mélange est filtré et la cellulose lavée avec CH_3COOH à 50 % et glacé, puis avec H_2O , pendant plusieurs heures. Enfin stabilisation pendant 12 h dans du méthanol. Par dissolution dans l'acétone, le pourcentage en produit insoluble ne s'est jamais élevé au-dessus de 2 %.

Fractionnement du nitrate de cellulose

Le nitrate de cellulose est tout d'abord dissous à 20°C dans l'acétone, spécialement purifié pour cet usage par chauffage à reflux pendant plusieurs heures avec une solution alcaline de permanganate suivi d'une distillation. Pour que le fractionnement s'opère dans de bonnes conditions, il est nécessaire de maintenir la concentration de la nitrocellulose dans l'acétone, dans certaines limites dépendant du D.P. de la substance :

D.P. vers 1000	1,0 à 1,2 g dans 500 cm^3
D.P. vers 500	1,3 à 1,5 g dans 500 cm^3

Après dissolution, séparation des parties insolubles par centrifugation, on opère le fractionnement par addition goutte à goutte, sous agitation, d'une solution eau-acétone (1:1) à 20,0°C jusqu'à ce qu'un trouble léger apparaisse ; celui-ci se forme lentement et lorsque l'on juge que le trouble est suffisant, on réchauffe la solution vers 25-26°, afin qu'elle redevienne limpide. En laissant lentement refroidir à 20,0° pendant environ 30 mn, on obtient une première fraction homogène, correspondant aux D.P. les plus élevés. On procède ensuite à la centrifugation dans des béchers bouchés pendant 5 à 10 mn, à environ 3000 tours/mn. La solution centrifugée est ensuite reversée dans le ballon à fractionnement pour continuer l'opération, le précipité à moitié sec est transvasé quantitativement dans un petit tube à essai où il est séché et pesé. Il est évident que la température ambiante doit être également de 20,0° lorsque la précipitation devient difficile avec le mélange eau-acétone, puis avec l'eau pure, la solution est évaporée sous vide à une température inférieure à 35°, afin de ne pas décomposer la nitrocellulose. On obtient ainsi la dernière fraction. Nous devons noter que la solution de nitrocellulose en cours de fractionnement est conservée durant la nuit à une température de 22-23°, ceci évite en effet la formation d'un précipité qu'il est très difficile de dissoudre.

Le D.P. de chaque fraction sera mesuré par viscosimétrie dans l'acétone en se servant du viscosimètre d'Oswald. On a : (91, 116.-118) :

$$Z_{\eta} = \frac{\eta_{sp} / c}{1 + k_{\eta} \eta_{sp}}$$

avec $k_{\eta} = 0,315$

Pour obtenir exactement le P_w , donné par Z_{η} suivant la courbe étalon de MEYERHOFF (fig 59), il convient de tenir compte des deux facteurs suivants :

- le degré de substitution du nitrate étudié ;
- le gradient de vitesse avec lequel les mesures de η_{sp} ont eu lieu.

En effet, si l'on veut pouvoir se servir des courbes de MEYERHOFF, donnant la relation :

$$Z_{\eta} = 1,6 \cdot 10^{-4} P_w^{0,9}$$

il convient d'opérer sur une nitrocellulose à pourcentage en N_2 de 14,4, pratiquement de 13,4-13,6 % qui représente le maximum

pouvant être atteint par la méthode habituelle (120). Comme nous avons obtenu habituellement des valeurs de 12,7 % en N_2 , il convient d'apporter une correction aux Z_η obtenus en se basant sur les résultats de LINDSLEY et FRANK (121) et de WANNOW (122). Le facteur correctif $f_{\%N}$ serait alors de 1,25 suivant KRÄSSIG (123).

Quant au gradient de vitesse, il a été jugé à 850 sec^{-1} (26) dans les conditions d'emploi. Le gradient de vitesse conventionnel étant de 10^3 sec^{-1} , nous avons jugé inutile d'opérer une correction.

Il est à noter que lorsque l'on opère avec le nitrate de cellulose reprécipité, il est nécessaire que les opérations de fractionnement soient effectuées le plus rapidement possible; sinon il se produit une dégradation très sensible, surtout sur les poids moléculaires élevés, comme l'ont déjà fait remarquer SCHULZ et MARX (7).

Détermination du degré de polymérisation de la cellulose

Degré de polymérisation en poids (P_w).

Il est déterminé par mesures viscosimétriques sur la solution de cellulose dans le "Cuoxam". Le complexe cuproammoniacal est obtenu par dissolution de 10 g de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ dans 1 l de NH_4OH à 25 %. Conservation de la solution dans un flacon brun ; filtration fréquente avant emploi.

Pesée de 5 à 20 mg de cellulose suivant le D.P. dans des petits flacons jaugés bruns de 25 cm^3 . Addition de quelques mg de Cu_2Cl_2 et remplissage des ballons avec la solution précédente sous atmosphère d'azote pur. Dissolution complète au bout de 3 à 4 h d'agitation. Les mesures de viscosité ont lieu sous atmosphère de N_2 dans un viscosimètre à 4 branches suivant le modèle proposé par LOTTERMOSER et WULTSCH (124), avec un gradient moyen de vitesse de 760 sec^{-1} .

L'azote employé a été purifié par barbotage dans trois solutions de CrCl_2 acide, puis passage dans un tube desséchant de silicagel et de $\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O}$.

Le pourcentage d'humidité de chaque échantillon de coton a été déterminé par perte de poids après 3 à 4 h de chauffage à 110° sous vide, en présence de P_2O_5 (de 5 à 7 %).

Z_η a été calculé par la formule de SCHULZ et BLASCHKE :

$$Z_\eta = \frac{\eta_{sp}/C}{1 + k_\eta \eta_{sp}}$$

avec $K_\eta = 0,28$

Le D.P. correspondant est alors obtenu en se basant sur la courbe expérimentale de MEYERHOFF (figure 69).

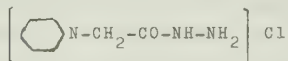
Degré de Polymérisation en nombre (P_n)

Il a été déterminé par dosage des groupements terminaux. Deux dosages différents ont été utilisés :

- dosage des groupements -CHO
- dosage des groupements -COOH.

1 - Dosage des groupes aldéhyde

a) Traitement avec le réactif de Girard



Le réactif de Girard consiste en un chlorure d'acétylhydrazine pyridinium. Il réagit donc avec les groupes -CHO de la cellulose formant un sel d'hydrazone. Ceci se produit quantitativement par action à 37°, pendant 48 h, d'une solution à pH 8,5 contenant 0,62 g HBO_3 + 0,745 g KCl + 19 cm³ NaOH N/10 + 5 g de réactif de Girard sur 0,1 à 0,2 g de cellulose.

b) Traitement avec l'acide picrique

L'acide picrique est utilisé colorimétriquement surtout à cause du fait qu'il peut être obtenu très pur, malgré ses propriétés colorimétriques assez médiocres.

On a déterminé une courbe d'étalonnage par pesées exactes et dosage colorimétrique correspondant, sur un spectromètre "ELKO" Zeiss-Opton, avec filtre Hg 436-51.

La loi de Beer n'est vérifiée que partiellement pour les très faibles concentrations, avec une limite dans les concentrations mesurables à 60 mg/l (figure 70). On en déduit le facteur de calcul de proportionnalité :

jusqu'à	E = 0,2	(C = 12 mg/l)	Facteur = 5900
"	E = 0,4	(C = 24 mg/l)	= 6100
"	E = 0,6	(C = 40 mg/l)	= 6300

Le pourcentage d'humidité de l'acide picrique a été trouvé de 0,75 %.

L'acide picrique forme avec l'hydrazone précédent un sel. Il est obtenu par agitation de 0,1 à 0,2 g de la cellulose, traitée comme précédemment, avec une solution d'acide picrique à environ 0,4 g/l. Pour obtenir une coloration complète, le plus pratique est de traiter la cellulose dans un petit bécher à centrifuger par environ 50 cm³ de solution picrique pendant 10 mn environ. On élimine la solution par aspiration à la pompe à eau et on ajoute de nouveau à l'échantillon, 50 cm³ de solution nouvelle ; ceci est renouvelé 4 fois, jusqu'à coloration complète. Si la décantation des fibres se révèle impossible (très dégradées), il est naturellement nécessaire de centrifuger.

c - décoloration

Après élimination de la dernière solution picrique, le coton humide est pesé exactement. Soit P ce poids. Ensuite décoloration des fibres avec NaOH N/100 par le même procédé que précédemment : addition de 40-50 cm³ de NaOH, agitation 10 mn, élimination du liquide et ceci répété jusqu'à ce que la solution alcaline demeure incolore. Les solutions alcalines colorées sont toutes réunies dans un ballon de 100. Après addition de 10 cm³ de HCl N/10, (neutralisation de la solution sodique), on complète à 100 avec NaOH N/100. Dosage colorimétrique, donnant l'extinction :

$$E = - \log \frac{I}{I_0}$$

On a : $E \cdot k = \text{acide picrique} / 100 \text{ cm}^3 = \tau \text{ a.p.}$
 $k = 5900$

Les échantillons celluloseux sont ensuite séchés à l'étuve
soit p = poids bécher + échantillon sec.
 p' = poids bécher.

On a finalement :

$$P_{CHO} = (p-p') \frac{1410}{\tau_{a.p.} - (P-p)C_g}$$

C_g = concentration de la solution d'acide picrique en τ/cm^3

2° - Dosage des groupes carboxylique.

Il a lieu avec le Bleu de méthylène. Si l'on veut que ce dosage corresponde au D.P. en nombre, il est nécessaire tout d'abord d'oxyder les groupes aldéhyde terminaux en groupes carboxylique.

a) oxydation des groupements aldéhydique.

Cette opération a été mise au point par HUSEMANN et WEBER (36,37). Les meilleurs résultats sont obtenus par oxydation de la cellulose dans une solution de Braidy (150 g Na_2CO_3 + 50 g $NaHCO_3$ pour 1 l d'eau), par le $CuSO_4$, tel que :

$$\frac{Pd. CuSO_4}{Pd. Cell.} = 1 \quad (26)$$

pendant 30 mn à 100° sous forte agitation.

On obtient dans ces conditions une oxydation complète des groupes aldéhyde quel que soit leur nombre.

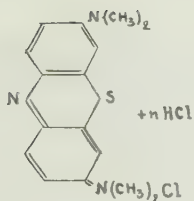
b) Préparation de la solution de bleu de méthylène

Le bleu de méthylène employé doit être extrêmement pur, exempt de tout sel métallique. Le produit utilisé est du "Methylen-Blau" de Merck B Extra, pour analyse microscopique.

Il doit être cependant encore purifié par recristallisations successives :

- Dissolution de 50 g B.M. dans 2 l d'eau distillée et addition de 400 cm^3 de HCl p.a. $d = 1,5$. Chauffage à 75° pendant 1 à 2 h. On laisse alors le B.M. recristalliser lentement à 0° pendant une nuit. Après décantation et filtration on recommence l'opération quatre fois.

Le sel ainsi obtenu est très hygroscopique (à conserver bouché, dans un flacon brun) et très acide, les cristaux étant imprégnés de HCl.



La solution de base de B.M. est obtenue par dissolution de 2 g de cristaux précédents dans 200 à 300 cm³ d'eau distillée dont on a éliminé CO₂. Cette solution très acide va être ramenée au neutre par un traitement avec un échangeur d'ions. On a utilisé une Amberlite, type IR 45 de la Serva, qui a été traitée auparavant plusieurs fois avec NH₄OH N/10, puis à l'eau distillée. Après passage du B.M., l'échan-

geur est lavé par une solution acide de méthanol, et régénéré. La solution de B.M. ainsi obtenue est filtrée et diluée à 2 l.

D'après les essais de E. SPINGLER, il s'est révélé que la solution devait avoir une concentration optima comprise entre 30 et 70 μ /cm³. Afin de contrôler exactement la concentration de la solution de base précédente et de pouvoir l'abaisser jusqu'aux concentrations tolérées pour l'emploi, il est nécessaire d'opérer un dosage gravimétrique de cette solution. Dans ce but, on a prélevé 200 cm³ de la solution de base, qui ont été concentrés à 100 par ébullition. Dans la solution encore chaude, on a ajouté un excès d'acide picrique (25 cm³ d'une solution à 5 g/l), afin de précipiter quantitativement le B.M. Après filtration, le précipité est lavé jusqu'à ce que l'eau de lavage dans le filtre apparaisse bleu-clair (faible dissolution du sel). (125). Séchage sur P₂O₅ durant 48 h.

Nous avons :

$$P_{B.M.} = P_{trouvé} \times 0,5826 = 0,2289 \text{ g}$$

d'où :

$$P_{B.M.} = 0,133 \text{ g/200 cm}^3.$$

La solution de base doit donc être diluée 10 fois, ce qui donnera une solution titrant 65,0 μ /cm³.

Nous en déduisons de suite le coefficient colorimétrique. Dilution de 3 cm³ de la solution d'emploi dans 250 cm³. Sur appareil "Elko" Zeiss-Opton, avec filtre orange 16251, nous avons obtenu : E = 0,110, ce qui donne un coefficient de :

$$\frac{3 \times 65}{0,11} = 1770$$

c) Dosage des groupes carboxylique

Nous avons jugé nécessaire de traiter tout d'abord les essais envisagés par une solution de bicarbonate, rompant les cycles lactone possibles. Ensuite, d'une façon analogue au traitement par l'acide picrique, on procède à la coloration par une solution à 30-70 σ/cm^3 de bleu de méthylène, puis à la décoloration par une solution de HCl N/100. Les solutions de HCl sont réunies dans un ballon jaugé de 250 que l'on remplit au trait. Le dosage colorimétrique a lieu comme précédemment. Nous avons :

$$P_{\text{COOH}} = m(\text{mg})_{\text{Cell.}} \cdot \frac{1980}{1770 \cdot E - C(p_h - p_s)}$$

C = concentration de la solution d'emploi de B.M.

p_h = poids des essais humides, pesés avant décoloration

p_s = poids des essais secs, pesés après décoloration.

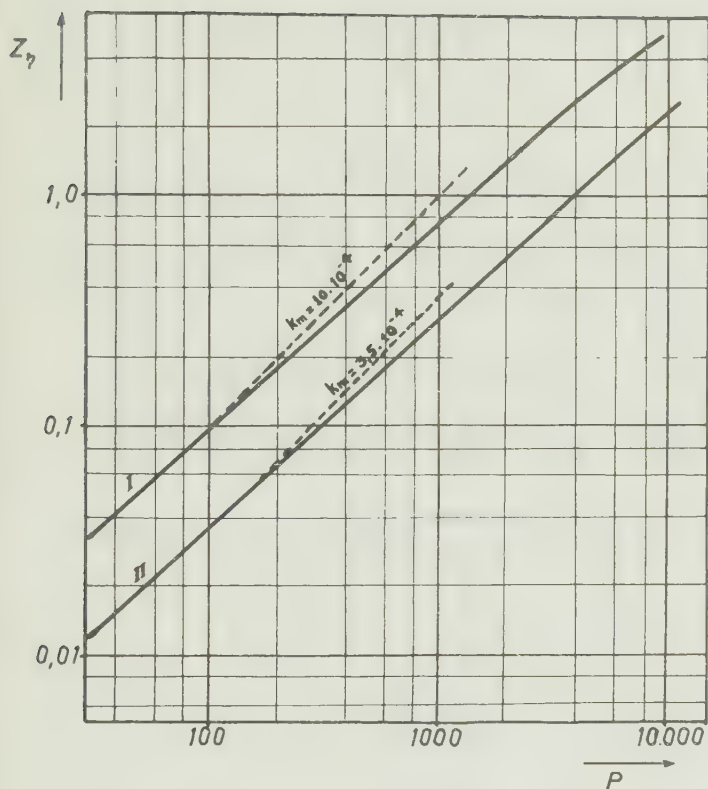


fig.69 - Courbes-étalon donnant P_w en fonction de Z_η
avec $\left| \begin{array}{l} \text{gradient de vitesse conventionnel de } 10^3 \text{ sec}^{-1} \\ C \rightarrow 0 \end{array} \right.$

I-Nitrocellulose dans l'acétone

II-Cellulose dans le cuoxam

En pointillés: Droites correspondantes donnant

P_n en fonction de Z_η pour des substances homogènes.

(d'après Meyerhoff)

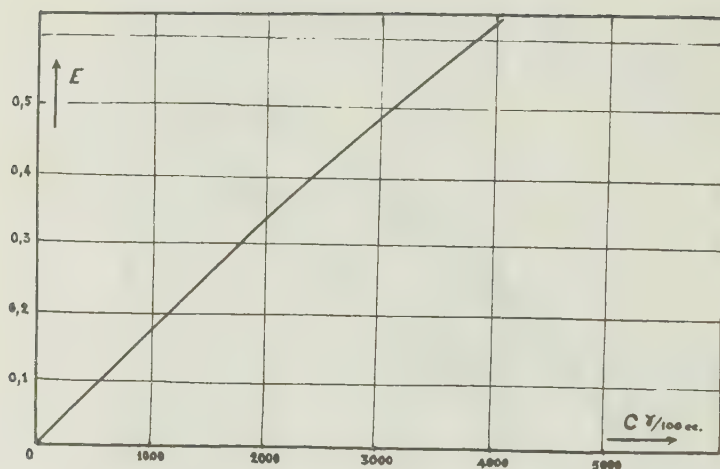


fig.70 - Courbe colorimétrique d'absorption de l'acide picrique en fonction de la concentration.

CONCLUSION

Les points essentiels qui ont été mis en valeur dans ce travail peuvent être résumés de la façon suivante :

1° - La cellulose de coton "Amérique" possède des liaisons sensibles dans sa chaîne macromoléculaire, distribuées principalement toutes les 1000 unités anhydroglucosidiques environ.

2° - En milieu acide, ces liaisons voient leur sensibilité particulière disparaître lorsque le milieu hydrolysant contient des traces d'ions métalliques lourds (situés après Co dans le tableau périodique), bien que ceux-ci ne forment aucun complexe stable dans les conditions expérimentales.

a) Cet effet des ions métalliques est en rapport étroit avec l'état d'oxydation de la cellulose.

Toute oxydation, même très légère, fait disparaître cet effet stabilisateur.

Un traitement réducteur n'apporte aucune modification.

Moins la cellulose initiale contient de groupes carboxyliques, plus la présence de ces ions ralentit l'hydrolyse.

b) La cellulose reprécipitée conserve ses points sensibles et les ions métalliques lourds leur influence.

3° - Un prétraitement aux U.V. ou à la chaleur a tendance à augmenter l'hydrolysabilité de la cellulose ; une préoxydation avec NaIO_4 semble favoriser la rupture des points sensibles.

4° - En milieu alcalin hétérogène, les points sensibles situés tous les 1000 motifs ne jouent plus aucun rôle dans les vitesses de dégradation. (D'après les travaux de BANDEL (126), il a été possible d'éviter leur rupture par addition d'ions métalliques)

Un traitement court dans le proche U.V. a permis de sensibiliser certaines liaisons situées tous les 500 motifs ; ceci a pour conséquence d'augmenter la vitesse initiale de dégradation. Encore faut-il que ce traitement aux U.V soit très doux, sinon toutes les liaisons semblent sensibilisées et il se produit une dégradation générale à une vitesse plus élevée mais constante.

5° - En milieu alcalin homogène, les différences de vitesses de dégradation de la cellulose dissoute dans ses divers solvants n'ont aucun rapport avec les points sensibles et ne sont dues qu'à des phénomènes généraux de catalyse d'oxydation de certains ions ou complexes métalliques, dont nous avons déjà parlé.

Ceci nous permet donc de conclure qu'il doit exister en général dans la cellulose deux sortes de points sensibles bien distinctes : ceux situés tous les 1000 motifs et ceux situés tous les 500.

Les points situés tous les 1000 motifs auraient le comportement caractéristique suivant :

- sensibles à la dégradation acide ; responsables de l'effet du Cu ; les ions métalliques lourds empêchent leur rupture privilégiée.

- insensibles à la dégradation alcaline.

- très facilement transformables en un état oxydé qui n'est alors plus influencé par les ions métalliques. Une simple hydrolyse à l'air (cas du "Carnack B"), comme une purification en milieu non suffisamment réducteur (cas du "Giza 30" et de l'Amérique), suffiraient à donner des groupes carboxyliques. Les oxydants (chaleur, U.V. NaIO_4 ...) rompent préférentiellement ces liaisons et en particulier un prétraitement au NaIO_4 alcalin semble sensibiliser ces liaisons à l'hydrolyse.

Les points situés tous les 500 motifs auraient d'autre part les propriétés suivantes :

- sensibles à la dégradation alcaline

- semblent ne pas s'oxyder particulièrement facilement et ne jouer aucun rôle dans l'effet des ions métalliques.

- La chaleur et les rayons U.V. les rompent préférentiellement.

- Un traitement court et doux dans le proche U.V sensibilise ces liaisons à la dégradation alcaline.

Dans toute cellulose, il existerait donc ces différents points sensibles, mais à un état plus ou moins latent qui demanderait une certaine énergie bien déterminée pour pouvoir se révéler, se sensibiliser. On pourrait ainsi envisager le fait que toute cellulose naturelle dérive d'une cellulose "idéale", provenant d'un coton "idéal". Ce coton "idéal" aurait subi durant sa période de croissance, de ramassage et de stockage, l'attaque plus ou moins intense de différents agents, comme certains oxydants accessoires de l'air (NO_2 , O_3 etc ...), les rayons U.V ou bien encore la chaleur, sans qu'il soit possible analytiquement de mettre en valeur les modifications apportées ; en particulier, le D.P. d'une telle cellulose ne serait pas modifié. Mais cela conférerait à une telle cellulose "naturelle", certains points sensibles à un état plus ou moins développé, avec des liaisons à P 1000 plus ou moins oxydées (cas du "Carnack B2", de la ramie) identifiables par examen de l'hétérogénéité.

En se basant sur le fait que l'on a découvert environ 0,2 % de xylose dans la macromolécule cellulosique, on peut admettre la théorie de HUSEMANN supposant que ces points sensibles seraient dus à la présence de cycles anhydroxylosiques. On peut envisager en effet l'hypothèse suivant laquelle certains anhydroglucoses se seraient transformés en acides uroniques par oxydation du C_6 . Par décarboxylation, il y aurait production d'anhydroxylose entraînant des perturbations importantes dans la macromolécule (liaisons H, hydrolysabilité, oxydabilité).

Mais, on peut de la même façon retenir la conception de SIPPEL prétendant que ces points sensibles seraient dus à des unités glucopyranosiques ordinaires, qui seraient, pour des raisons morphologiques et mécaniques, particulièrement exposées dans la fibre cellulosique, n'ayant besoin que d'une énergie excessivement faible pour s'oxyder et se rompre.

Ce travail a donc pour résultat d'éclaircir certaines propriétés de ces points sensibles et d'expliquer leur comportement différent suivant les fibres cellulosiques, permettant ainsi d'unifier les différentes thèses souvent contradictoires exprimées à leur sujet, mais il ne nous autorise pas à conclure sur la validité de l'une ou l'autre hypothèse.

Après cette étude, le problème posé initialement paraît être rendu encore plus difficile, à cause de la sensibilité jusqu' alors insoupçonnée de ces liaisons. Jusqu'à présent, la mise en évidence des "points sensibles" en solution homogène a été considérée comme la preuve capitale de l'existence de liaisons particulièrement sensibles au sein même de la macromolécule; car aux difficultés de l'analyse des produits de dégradation s'ajoutent celles de savoir à quel moment de la purification a-t-on la certitude d'avoir une cellulose entièrement pure et si les traces de xylose, de mannose, d'arabinose, etc ... ne sont pas apportées uniquement par des impuretés difficilement éliminables. Mais maintenant, il semble difficile de savoir si la sensibilité particulière de ces liaisons n'aurait pas pris naissance durant le stockage et la mise en solution par la seule action de traces d'oxydant.

TABLEAUX DES DIFFERENTES
COURBES DE DISTRIBUTION ETUDIEES.

N°	D.P.	% Pd	$I_p \cdot 10^{-2}$	$m_p \cdot 10^{-4}$
1	304	25,53	12,76	7,4
2	519	6,37	28,71	6,4
3	590	2,59	33,2	9,2
4	634	2,41	35,7	7,3
5	650	3,48	38,6	13,3
6	687	1,83	41,3	7,1
7	705	3,06	43,7	8,1
8	760	4,68	47,6	12,8
9	818	4,76	52,3	19,5
10	860	6,06	57,7	9,5
11	880	1,80	61,6	4,4
12	968	4,60	64,8	3,8
13	977	7,36	70,8	6,7
14	1098	3,31	76,1	4,8
15	1226	4,80	80,2	2,1
16	1298	4,90	85,0	98,0
17	1398	4,60	89,8	
18	1560	3,95	94,1	
19	1748	3,96	98,0	

Tableau 5

Distribution de masse intégrale et différentielle N° 1

N°	D.P.	% Pd	$I_p \cdot 10^{-2}$	$m_p \cdot 10^{-4}$
1	170	12,40	6,2	3,2
2	384	1,40	13,1	6,7
3	430	4,89	16,2	9,4
4	437	4,08	20,7	10,9
5	535	2,78	24,1	10,2
6	546	3,20	27,1	7,6
7	588	2,51	29,9	10,0
8	603	4,17	33,3	11,5
9	653	6,05	38,4	18,8
10	753	9,10	46,0	9,4
11	815	3,18	52,2	7,9
12	855	4,65	56,8	3,6
13	890	9,94	63,4	3,4
14	960	3,38	70,0	3,5
15	1110	11,07	77,26	
16	1205	4,00	84,8	
17	1320	4,27	88,9	
18	1445	4,26	93,2	
19	1570	4,54	97,6	

Tableau 6

Distribution de masse intégrale et différentielle N° 2.

N°	D.P.	% m.10 ⁻²	I(p)
1	350	0,06	0,03
2	450	0,08	0,10
3	500	0,14	0,21
4	545	0,14	0,35
5	670	0,18	0,51
6	1005	0,08	0,64
7	1135	0,12	0,74
8	1330	0,22	0,91

Tableau 7

Fractionnement d'un mélange de fractions
particulièrement homogènes.

I - Fractions de : D.P. 540

1090

Mélange 1/1

N°	D.P.	% m.10 ⁻²	I(p)
1	210	0,052	0,026
2	365	0,041	0,072
3	404	0,051	0,118
4	496	0,096	0,192
5	570	0,079	0,279
6	615	0,051	0,344
7	738	0,087	0,413
8	882	0,071	0,492
9	948	0,182	0,619
10	1025	0,097	0,758
11	1150	0,164	0,889
12	1735	0,029	0,985

II - Fractions de : D.P. 560

1010

Mélange 1/1

N°	D.P.	% Pd	$I_p \cdot 10^{-2}$	$mp \cdot 10^{-4}$
1	212	3,52	1,93	1,8
2	382	2,03	4,9	3,6
3	470	3,52	8,0	3,5
4	560	2,03	11,0	2,9
5	625	2,03	13,3	3,0
6	690	1,41	15,2	2,9
7	775	2,91	17,5	29,5
8	785	2,29	20,0	1,9
9	910	2,03	22,8	14,2
10	935	4,23	26,2	29,0
11	950	3,44	30,4	13,5
12	980	3,70	34,3	9,4
13	1040	6,31	39,8	33,3
14	1060	5,46	46,3	14,6
15	1100	4,85	51,9	4,0
16	1210	2,91	56,1	1,1
17	1500	3,17	59,6	1,8
18	1770	4,58	63,8	5,7
19	1900	7,06	70,2	6,3
20	2000	4,15	76,4	4,7
21	2100	4,19	80,9	4,2
22	2220	4,68	85,8	1,8
23	2500	4,94	91,1	2,1
24	2780	5,62	96,9	

Tableau 11 (cf. fig.17).

Fractionnement du coton "Amérique" après hydro-
lyse pendant 16 h, dans HCl N/1, sans
présence de Cu^{++} à 40° C.

Nous avons obtenu : Z_p (cuoxam) = 0,375

Les valeurs suivantes ont été calculées :

$$P_w = 1262$$

$$P_n = 1044$$

$$U = 0,21$$

N°	D.P.	% Pd	$I_p \cdot 10^{-2}$	$mp \cdot 10^{-4}$
1	170	2,52	1,26	2,2
2	300	3,58	4,3	3,7
3	395	3,94	8,0	2,8
4	540	4,62	12,4	4,2
5	638	4,12	16,8	2,4
6	776	3,10	20,4	3,8
7	782	5,40	24,7	1,4
8	920	0,24	27,5	1,4
9	940	4,36	29,9	2,6
10	970	2,44	33,4	2,5
11	1020	4,26	36,7	4,4
12	1200	1,68	39,7	5,4
13	1255	5,48	43,3	6,1
14	1360	2,32	47,2	1,2
15	1460	4,52	50,6	1,6
16	1545	5,34	55,5	0,9
17	1625	4,36	60,4	1,2
18	1950	4,84	65,0	
19	2310	7,86	71,4	
20	2390	6,64	78,7	
21	2480	19,96	91,0	

Tableau 12, (cf. fig 18)

Fractionnement du coton "Amérique" après
hydrolyse pendant 18 h, dans HCl N/1,
en présence de Cu^{++} à 40°C.

Nous avons obtenu : Z_p (cuoxam) = 0,392

Les valeurs suivantes ont été obtenues :

$$P_{\text{M}} = 1515$$

$$P_{\text{II}} = 934$$

$$U = 0,62$$

N°	D.P.	% Pd.	$I_p \cdot 10^{-2}$	$mp \cdot 10^{-4}$
1	148	6,52	3,26	0,57
2	253	5,58	9,3	2,50
3	275	5,13	14,8	1,19
4	310	2,34	18,8	0,29
5	355	2,16	21,1	0,42
6	412	2,34	23,5	1,40
7	432	3,15	26,3	1,55
8	450	2,25	29,1	1,04
9	478	3,33	32,0	1,76
10	503	3,15	36,4	1,28
11	535	6,76	40,5	6,3
12	542	1,80	44,9	1,48
13	565	4,77	48,3	1,22
14	628	10,0	56,0	0,87
15	705	3,24	62,7	0,62
16	790	6,94	68,0	0,41
17	945	5,22	74,3	0,86
18	1023	7,48	81,0	0,52
19	1160	6,30	88,1	0,22
20	1500	8,38	95,6	

Tableau 13 (cf. fig. 19).

Fractionnement du coton "Amérique" après
hydrolyse pendant 50 h avec HCl N/1
sans présence de Cu^{++} à 40°C.

Nous avons obtenu : Z_p (cuoxam) = 0,200

Les valeurs suivantes ont été calculées :

$$P_w = 661$$

$$P_u = 470$$

$$U = 0,40$$

N°	D.P.	% Pd	$I_p \cdot 10^{-2}$	$m_p \cdot 10^{-4}$
1	153	2,6	1,32	5,4
2	212	3,7	4,50	6,6
3	267	3,6	8,15	5,3
4	337	3,8	11,85	11,7
5	365	2,7	15,13	4,5
6	455	5,1	19,05	8,7
7	515	5,2	24,18	6,0
8	583	3,2	28,35	19,7
9	602	4,2	32,05	7,7
10	680	7,8	38,10	12,7
11	740	7,4	45,70	10,8
12	820	9,9	54,40	8,2
13	930	8,1	63,40	12,7
14	985	5,7	70,40	7,2
15	1100	12,0	78,70	6,0
16	1250	7,0	87,70	4,4
17	1430	8,6	95,60	

Tableau 14 (cf. fig. 20)

Fractionnement du coton "Amérique" après
hydrolyse pendant 50 h avec HCl N/1
en présence de Cu^{++} à 40°C

Nous avons obtenu Z_0 (cuoxam) = 0,240

Les valeurs suivantes ont été calculées :

$$P_w = 768$$

$$P_n = 560$$

$$U = 0,37$$

N°	D.P.	% Pd.	$I_p \cdot 10^{-2}$	$mp \cdot 10^{-4}$
1	180	4,0	2,00	9,8
2	225	4,8	6,4	20,0
3	251	5,7	11,6	6,6
4	340	5,6	17,5	8,4
5	390	2,9	21,7	6,0
6	445	3,7	25,0	15,0
7	475	5,3	29,5	26,0
8	495	5,0	34,7	37,0
9	510	6,1	40,3	11,2
10	570	7,4	47,0	10,0
11	650	8,6	55,0	16,4
12	700	7,9	63,2	
13	745	1,8	68,1	11,5
14	752	7,7	72,8	
15	823	3,5	77,4	12,6
16	872	9,2	83,8	6,1
17	980	4,0	90,4	3,0
18	1175	7,8	96,3	
19				

Tableau 42 (cf. fig 27)

Distribution de masse de la cellulose
reprécipitée puis dégradée avec

HCl N/1 à 20° sans Cu^{++}

Il en a été déduit :

$$P_w = 625$$

$$P_n = 509$$

$$U = 0,23$$

N°	D.P.	% Pd	$I_p \cdot 10^{-2}$	$mp \cdot 10^{-4}$
1	135	2,5	1,25	4,5
2	195	2,8	3,9	6,0
3	273	6,7	8,6	9,4
4	358	9,2	16,6	9,7
5	440	6,8	24,6	7,6
6	512	4,3	30,1	12,5
7	540	4,7	33,6	18,8
8	557	3,5	36,8	11,8
9	590	4,5	40,7	25,0
10	613	7,0	46,5	20,0
11	650	8,2	54,1	20,0
12	690	10,0	63,2	8,8
13	785	6,8	71,5	8,6
14	842	3,1	76,5	5,3
15	895	2,4	79,3	4,2
16	960	3,0	82,0	3,1
17	1040	2,0	84,5	4,3
18	1125	4,5	87,7	3,5
19	1240	3,5	91,7	3,3
20	1315	1,5	94,2	3,2
21	1420	5,0	97,5	

Tableau 43 (cf. fig. 28)

Distribution de masse de la cellulose
reprécipitée puis dégradée avec
HCl N/1 à 20° avec Cu⁺⁺

Il en a été déduit :

$$P_w = 673$$

$$P_n = 511$$

$$U = 0,36$$

N°	D.P.	% Pd	$I_p \cdot 10^{-2}$	$mp \cdot 10^{-4}$
1	110	5,0	2,5	14,3
2	133	1,6	5,8	2,2
3	280	4,7	9,0	3,0
4	386	1,7	12,2	14,5
5	397	1,5	13,8	
6	435	1,5	15,3	7,3
7	475	6,9	19,5	3,8
8	605	3,1	24,5	6,1
9	656	3,1	27,6	17,6
10	685	7,3	32,7	25,0
11	710	5,0	38,8	
12	842	1,5	42,1	5,8
13	910	7,4	46,5	5,4
14	1023	4,9	52,6	28,0
15	1042	5,7	57,9	21,8
16	1070	6,6	64,0	4,1
17	1250	8,0	71,3	1,8
18	1372	2,8	73,6	3,4
19	1630	8,4	82,4	3,2
20	1890	8,4	90,8	10,5
21	1955	5,1	97,6	

Tableau 60 (cf. fig. 46)

Fractionnement de l'alcali-cellulose du coton
 "Amérique" dégradée oxydativement pendant
 45 h 30 à 22°C

Les valeurs suivantes ont été calculées :

$$P_{\text{m}} = 991$$

$$P_{\text{n}} = 571$$

$$U = 0,73$$

N°	D.P.	% Pd	$I_p \cdot 10^{-2}$	$mp \cdot 10^{-4}$
1	285	4,38	2,2	3,5
2	387	2,74	5,7	6,6
3	430	3,01	8,6	3,7
4	498	1,98	11,1	16,7
5	518	4,70	14,5	16,6
6	550	5,92	19,8	10,5
7	590	2,66	24,1	9,1
8	645	7,52	29,0	13,5
9	691	5,12	35,3	7,4
10	765	5,81	40,7	2,3
11	950	2,78	45,0	6,7
12	994	3,14	48,0	13,6
13	1024	5,05	52,1	50
14	1025	4,03	56,6	23
15	1040	2,90	60,1	8,7
16	1071	2,50	62,8	5,5
17	1150	6,13	67,1	3,7
18	1345	5,30	72,8	4,9
19	1450	4,93	77,9	5,6
20	1550	6,20	83,5	5,9
21	1665	7,45	90,3	3,6
22	1850	5,95	97,0	

Tableau 62 (cf. fig. 48)

Fractionnement de l'alcali-cellulose du coton
 "Amérique" dégradée après traitement avec



Les valeurs suivantes ont été calculées :

$$P_w = 997$$

$$P_n = 778$$

$$U = 0,28$$

N°	D.P.	% Pd	$I_p \cdot 10^{-2}$	$mp \cdot 10^{-4}$
1	340	6,2	3,1	4,0
2	462	3,7	8,0	18
3	491	6,8	13,3	16
4	520	2,4	17,9	18
5	533	2,3	20,3	6,9
6	597	6,5	24,7	4
7	740	4,9	30,4	2,9
8	904	4,3	35,1	11,8
9	960	6,8	40,6	
10	1024	3,4	45,7	
11	1030	4,9	49,9	11,5
12	1070	4,8	54,5	13,0
13	1110	6,2	59,7	7,6
14	1168	2,8	64,1	
15	1190	6,6	68,9	
16	1320	6,8	75,6	2,8
17	1530	4,9	81,5	1,3
18	1930	5,6	86,7	3,4
19	2080	4,6	91,8	1,0
20	2610	5,8	97,0	

Tableau 65 (cf. fig 50)

Fractionnement du coton "Amérique" traité à
80° pendant 100 h.

Les valeurs suivantes ont été calculées :

$$P_w = 1112$$

$$P_n = 832$$

$$U = 0,33$$

N°	D.P.	% Pd	$I_p \cdot 10^{-2}$	$m_p \cdot 10^{-4}$
1	84	6,0	3,0	21,6
2	109	4,6	8,4	4,4
3	189	1,5	11,5	16,0
4	199	1,5	13,0	8,0
5	242	5,4	16,5	13,0
6	276	3,4	20,9	3,5
7	358	2,3	23,7	5,5
8	400	2,3	26,0	21,6
9	409	1,6	28,0	42,5
10	413	1,8	29,7	14,7
11	428	2,6	31,9	8,4
12	466	3,8	35,1	3,1
13	572	3,1	38,5	5,5
14	628	3,1	41,7	3,5
15	709	2,6	44,5	6,0
16	751	2,4	47,0	3,9
17	839	4,5	50,4	2,4
18	985	2,4	53,9	5,0
19	1035	2,5	56,4	3,8
20	1100	2,4	58,9	1,1
21	1300	2,0	61,1	3,2
22	1465	9,1	66,4	4,0
23	1828	8,8	75,6	5,3
24	2010	10,5	85,2	4,3
25	2240	9,5	95,2	

Tableau 67 (cf. fig.51)

Fractionnement de la cellulose du coton

"Amérique" après traitement aux rayons

U.V. (lampe b.i.p.)

Les valeurs suivantes ont été calculées :

$$P_w = 1030$$

$$P_n = 413$$

$$U = 1,50$$

N°	D.P.	% Pd	$I_p \cdot 10^{-2}$	$m_p \cdot 10^{-4}$
1	256	16,8	8,4	5,6
2	481	8,6	21,1	13,9
3	527	4,9	27,5	12,1
4	560	3,9	31,5	4,0
5	620	1,0	33,9	7,0
6	640	1,6	35,3	4,0
7	692	2,6	37,4	4,5
8	775	4,7	41,1	4,5
9	792	2,2	44,6	11,2
10	881	2,6	46,9	10,0
11	905	2,4	49,6	19,0
12	930	2,5	52,1	13,1
13	940	1,4	54,0	7,1
14	956	2,7	56,1	3,9
15	994	2,7	58,8	3,2
16	1061	2,6	61,4	7,6
17	1139	2,4	63,9	6,1
18	1190	5,3	67,8	1,6
19	1247	1,7	71,3	2,0
20	1350	1,9	73,0	2,1
21	1452	2,1	75,1	1,9
22	1568	2,8	77,5	1,4
23	1710	2,4	80,2	1,9
24	1876	2,0	82,4	1,6
25	2006	3,1	84,9	3,3
26	2370	8,3	90,7	2,5
27	2530	2,2	96,0	
28	2640	3,1	98,7	

Tableau 68 (cf. fig. 52)

Fractionnement de la cellulose, dégradée
pendant 8 h dans le "Cuén" à 20°C

Les valeurs suivantes ont été calculées :

$$P_w = 1068$$

$$P_n = 640$$

$$U = 0,67$$

N°	D.P.	% Pd/ ₂	$I_p \cdot 10^{-2}$	$m_p \cdot 10^{-4}$
1	223	3,6	3,8	6,8
2	291	1,0	8,2	1,5
3	415	0,9	10,1	2,1
4	508	1,0	12,1	4,5
5	566	1,6	14,7	4,8
6	631	1,5	17,8	2,5
7	742	1,3	20,6	3,5
8	869	3,2	25,1	4,1
9	1006	2,4	30,7	13,0
10	1043	2,3	35,5	2,5
11	1243	2,6	40,5	3,2
12	1378	1,7	44,8	4,5
13	1490	3,4	49,9	10,3
14	1550	2,9	56,1	6,2
15	1630	2,1	61,1	3,3
16	1760	2,2	65,4	2,4
17	1948	2,4	70,0	5,0
18	2052	2,7	75,2	3,9
19	2172	1,9	79,9	3,1
20	2327	2,9	84,7	2,5
21	2515	1,7	89,4	0,9
22	2900	1,9	93,0	0,5
23	3550	1,5	96,4	0,6
24	4000	1,0	98,9	

Tableau 69 (cf. fig. 53)

Fractionnement de la cellulose dégradée
pendant 15 mn dans le "Cuoxam" à 20°C.

Les valeurs suivantes ont été calculées :

$$P_w = 1500$$

$$P_m = 800$$

$$U = 0,87$$

BIBLIOGRAPHIE

- 1 W.N. HAWORTH et E.L. HIRST, J.chem.Soc.,(London), 119, 193, 1921
- 2 R. WILLSTATTER et L. ZECHMEISTER - Ber., 1929,68,722
- 3 H. STAUDINGER et G. DAUMILLER, Lieb. Ann.Chem., 1937,529,219.
- 4 K. FREUDENBERG, Ber., 1930,63,1510.
- 5 W. KUHN, Ber., 1930,63,1503.
- 6 K. FREUDENBERG et E. KUHN, Ber., 1932,65,484.
- 7 G.V. SCHULZ et M. MARX, Makro.Chem., 1954,14,52.
- 8 G. MEYERHOFF, Naturwiss., 1954,41,13.
- 9 A.Af EKENSTAM, Ber., 1936,69,549.
- 10 A.J. STAMM et W.E. COHEN, J.phys.Chem., 1938,42,921.
- 11 G.V. SCHULZ et A.J. LOHMANN, J.prakt.chem.,1941,157,238.
- 12 G.V. SCHULZ et G. SING, Ber., 1947,80,335.
- 13 G.V. SCHULZ et E.HUSEMANN, Z.phys.Chem., 1942,B 52,23.
- 14 G.V. SCHULZ et E.HUSEMANN, Naturforschung, 1946,1,268.
- 15 E. HUSEMANN et A. CARNAP, Naturwissenschaften, 1943,32,79.
- 16 E. HUSEMANN, Makro.Chem., 1947,1,140.
- 17 E. HUSEMANN et M. GOECKE, Makro.Chem., 1948,2,298.
- 18 E. HUSEMANN et M. GOECKE, " " , 1949,4,194.
- 19 E. HUSEMANN et R. LOTTERLE, " " , 1950,4,278.
- 20 E. HUSEMANN et U. CONSRUCK, " " , 1950,5,179.
- 21 E. HUSEMANN, E. LOES et R. LOTTERLE, Makro.Chem.,1951,6,163.
- 22 A. SHARPLES, J.Polym.Sci., 1954,14,95.
- 23 A. PARISOT et G. CHAMPETIER, Communication présentée au Congrès de Chimie Industrielle. Paris 1956.
- 24 E.PACSU et L.A. HILLER, Text.Res.J., 1946,16,243,490.
- 25 E. PACSU, Fortschr.chem.org.Naturstoffe (Vienne),1948,5,129.
- 26 E. SPINGLER, Thèse, Freiburg/Brag. 1958.
- 27 G.V. SCHULZ, Z.phys.chem., 1936, B 32,27.
- 28 G.V. SCHULZ, " " " , 1940, B 47,155.
- 29 G.V. SCHULZ, " " " , 1942, B 51,127.
- 30 G.V. SCHULZ, " " " , 1942, B 52,50.
- 31 G.V. SCHULZ et H.J. CANTOW, Makro.Chem., 1954,13,71.
- 32 G. MEYERHOFF et G.V. SCHULZ, Makro.Chem., 1951,7,294.
- 33 G. MEYERHOFF, Makro.Chem., 1954,12,45.
- 34 E. HUSEMANN et M. GOECKE, Makro.Chem.,1950,4,294.

- 35 O.H. WEBER, J.Prakt.Chem., 1941, 158, 33
- 36 E.HUSEMANN et O.H.WEBER, J.Prakt.Chem., 1942,159,334
- 37 E.HUSEMANN et O.H. WEBER, " " , 1942,161,1
- 38 U.STROLE, Makro.Chem., 1956 XX,19
- 39 E.GEIGER et A.WISSLER, Helv.chim.Acta, 1945,28,1638
- 40 O.H. WEBER, "Das Papier", 1955,2,16
- 41 F.S.H. HEAD, J.Text.Imst., 1955,46T, 584-86
- 42 G.V. SCHULZ et A.DINGLINGER, Z.Phys.Chem., 1939,43B, 17
- 43 G.V. SCHULZ, Z.Phys.Chem., 1940,46,137
- 44 G.V. SCHULZ, " " " , 1940,47,155
- 45 A. MELLER, Tappi, 1953, 36, 366-7
- 46 A. MELLER, Chem. et Ind., 1953, 1204
- 47 A. MELLER, Tappi, 1955,38, 682-87.
- 48 F.S.H. HEAD, J. of Text.Inst., 1955, 46T, 400.
- 49 F.S.H. HEAD, Shirley Inst.Mem., 1955,28,41
- 50 P. ROCHAS, Bull. I.T.F., févr. 1957
- 51 O. MANCERA et J. RINGOLD, J.amer.chem.Soc., 1953,75,1286
- 52 E.D. KAVERZNEVA, V.I. IVANOV, A.S. SALOVA et S.A. KIST, Izvest.Akad.Nauk., S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk, 1956,358
- 53 E.D. KAVERZNEVA et S.A. KIST, Izvest.Akad.Nauk S.S.S.R. Otdel, Khim.Nauk., 1956,604
- 54 A. SIPPEL, Faserforsch. und Textiltechnik, 1952, 3, 211
- 55 A. SIPPEL, Zeitschrift für Elektrochemie, 1952, 56, 775
- 56 R.L. TICHENOR, J.Polym.Sci., 1946, 1, 217
- 57 N.N. WINOGRADOFF, Nature, 1950, 165, 72
- 58 W.D. MAJOR, Tappi, 1958, 41, 530-7
- 59 A.PACAULT et G. SAURET, Compt.Rend.Ac.Sci., 1958, 246, 608-11
- 60 V.I. SCHARKOW et O.A. DOBUSCH, J.angew.Chem., 1956,29, 927-29
- 61 V.I. SCHARKOW et O.A. DOBUSCH, " " " , 1956,29, 1411
- 62 A.A. STREPIKNEV, I.L. KNUNYANTS et N.S. NIKOLAEVA, Izvest.Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel.Khim.Nauk., 1957,750
- 63 B. PHILIPP et H. HOYME, Faserforsch. und Textiltech., 1956, 7, 231
- 64 S.N. DANILOV et H.G. OKUN, Zhur.Obshchei Khim. 1956,26, 3005
- 65 D.S. BELFORD, C.D. COOK, E.H. NEVARD et R.D. PRESTON, Nature, 1959,183,988
- 66 E. ABRAMS et R.R. BOTTOMS, Text.Res.J., 1956, 26, n°8 630
- 67 D.S. BELFORD, A. MYER et R.O. PRESTON, Nature, 1958,181, 1516-18
- 68 G. LEOPOLDI et H. FISCHER, Angew. Chem., 1934,47,90
- 69 B. LANGE, "Kolorimetrische Analyse"
- 70 G. IWANTSCHOFF, "Das Dithizon" 1958

- 71 P.H. HERMANS - Physics and Chemistry of Cellulose New-York 1949.
- 72 H. KRASSIG, Makro.chem. 1957,26,17-46.
- 73 H.J. PHILIPP,M.L. NELSON et H.M. ZIFLE, Text.Res.J., 1947,17,585
- 74 E. OTT, H.M. SPURLIN et M.W. GRAFFLIN - Cell. and Cell.
derivatives,Interc.Publ.Inc. New-York, 1954,122-130.
- 75 M. SORKIN, Ber., 1937,70,1565.
- 76 R.F. NIKERSON, Ind.Eng.Chem., 1941,33,1023.
- 77 V.I. SCHARKOW, Z.Angew.Chem., 1948,21,1037.
- 78 D.A. BATTISTA, Ind.Eng.Chem., 42,502.
- 79 A. SHARPLES, Transact.Far.Soc., 1957, 53 partie 7, n° 415.
- 80 D.P. MELLOR et L. MALEY, Nature, 1947,159,370.
- 81 D.P. MELLOR et L. MALEY, " 1948,161,436.
- 82 N.V. SIDGWICK, J.Chem.Soc., 1941,433.
- 83 N.V. SIDGWICK, "The Electronic Theory of Valence" Oxford Univer.
Press, London 1927.
- 84 B.P. NIKOLSKI, Handbuch des Chemikers, 1956, 255 T1
- 85 B.G. RANBY et R.H. MARCHESSAULT, J.Polym.Sci., 1959,36,130,562.
- 86 A.A. KONKIN, G.S. SMIRNOVA, Z.A. ROGOVIN, Issledovatel.Trudy
Moskov Tekstil.Inst., 1954,13,99 ; Referat. Zhur. Khim,1955,4823.
- 87 W. WELTZIEN, G. ZUMTOBEL, Ber., 1927,60,2024.
- 88 O. EISENHUT, J.Prakt.Chem., 1941,157,338.
- 89 D. ENTWISTLE, E.H. COLE et N.S. WOODING, Text.Res.J. Sept.1949,
N° 9,527.
- 90 O.H. WEBER et E. HUSEMANN, J.Prakt.Chem., 1942,161,20.
- 91 G.V. SCHULZ et G. SING, J.Prakt.Chem., 1943,161,161.
- 92 J. CYROT, Bull. I.T.F. Dec. 1950, p. 25.
- 93 E.D. WILSON, Brevet brit., 1914,14.675.
- 94 E.D. WILSON, J.Soc.Chem.Ind.London, 1920,39,177T.
- 95 G.F. DAVIDSON, J.Text.Inst., 1932,23, 95T.
- 96 F.E. BARTELL et H. COWLING, Ind.Eng.Chem., 1942,34,607.
- 97 A. LOTTERMOSER et F. WULTSCH, Kolloid Z.,1938, 83,180.
- 98 G.A. SCHROTER, Kolloid Z., 1943,105,223.
- 99 D. ENTWISTLE, E.H. COLE et N.S. WOODING, Text.Res.J., Oct.1949,
609.
- 100 G. JAYME, Das Papier, 1958,12,624-32.
- 101 G. JAYME, " " 1951,245.
- 102 G. JAYME, " " 1956, Juillet 307.
- 103 G. JAYME, " " 1957, Juillet 280.
- 104 G. JAYME et K. NEUSCHAFER, Das Papier, 1955,563.

- 105 F. PANETH et E. THILO, Z.anorg.Chem., 1925,147,196.
106 M. WITTENBERG et V. MEYER, Ber., 16,505.
107 S. FALLAB, Symposium Rome, Sept. 1957
108 E. THILO et H. HEILBORN, Ber., 1931,64,1445.
109 J. BJERRUM et E.J. NIELSEN, Acta Chem.Scand., 1948,2,307.
110 H. FREISER, Analyst. 1952,77,830.
111 R.G. CHARLES et H. FREISER, Anal.Chim.Acta, 1954,11,101.
112 L. TSCHUGAEFF, Ber., 1906,39,2692.
113 L. TSCHUGAEFF, Ber., 1907,40,3499.
114 H. STAUDINGER et R. MOHR, Ber., 1937,70,2269.
115 W.J. ALEXANDER et R.L. MITCHELL, Anal.Chem.,1949,21,1497.
116 G.V. SCHULZ et F. BLASCHKE, J.Prakt.Chem., 1941,158,136.
117 G.V. SCHULZ et E. HUSEMANN, Z.Phys.Chem., 1942, B 52,1.
118 G.V. SCHULZ et E. HUSEMANN, Makro.Chem., 1943,1,197.
120 T.E. TIMELL, Svensk Papperstidn. 57,777,1954.
121 CH.H. LINDSLEY et M.B. FRANK, Ind.Eng.Chem., 1953,45,2491.
122 H. WANNOW, Kolloid Z. 1943,102,29.
123 H. KRASSIG, Makro.Chem. 1957,26,1-16.
124 A. LOTTERMOSER et F. WULTSCH, Kolloid Z.,1938,83,194.
125 M. FRANCOIS et L. SEGUIN, J.pharm.Chim., 1929,8,10.
126 W. BANDEL, Makro.Chem., 1954,11,87.

	Pages
- Effet de la diméthylglyoxime	83
- Effet du complexe DMG - Cu	92
- Effet de la glyoxime	96
- Discussion	99
 PARTIE EXPERIMENTALE	 103
CONCLUSION	115
TABLEAUX DES DIFFERENTES COURBES DE DISTRIBUTION ETUDIEES	 119
BIBLIOGRAPHIE	134

N° d'ordre : 115

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté.

REPARTITION DES SUBSTITUANTS DANS LES
DERIVES CELLULOSIQUES.

Vu :

Vu et approuvé :

Les Membres du Jury :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

MM. J. COLONGE

H. GAUTHIER

J. CHOPIN

Ch.EYRAUD

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 10 Juin 1960

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

A. ALLIX

ERRATUM

(Le 1^{er} chiffre indique la page, le 2^{ème}, entre parenthèse, le paragraphe)

- Avant-propos (1)- Au lieu de "conseillés"- Lire "conseillé".
- 1 - (1) Au lieu de "aldéhydes"- Ecrire "aldéhyde".
- 3 - (2) Au lieu de "controler"- Lire "déceler".
- 6 - (1) Au lieu de "opérées"- Lire "fixées".
- 13 - Equations. Au lieu de " 10^{-4} "- Lire " 10^{-3} ".
- 14 - Remarque (+). Au lieu de "Frank et Head"- Lire "Frank Head".
- 27 - (2) " " " "
- 28 - (2) " " " "
- 33 - (2) Au lieu de "contrairement"- Lire "résultat contraire".
- 72 - (2) Au lieu de "dû"- Ecrire "dûe".
- 79 - (2) Au lieu de "reprécipitée"- Lire "reprécipité".
- 83 - (6) Au lieu de "catalysateurs"- Lire "catalytiques".
- 96 - (3) Au lieu de "catalysatrice"- Lire "catalytique".
- 99 - (3) Au lieu de "pas toujours"- Lire "probablement pas"
- 106 - (2) Au lieu de "Oswald"- Lire "Ostwald"
- 106 - (4) Au lieu de " $1,6 \cdot 10^{-4}$ "- Lire " $0,6 \cdot 10^{-3}$ ".
- 108 - formule. Lire " $\left(\text{N-CH}_3\text{-CO-NH-NH}_2 \right) \text{Cl}^+$ "
- 117 - (2) Au lieu de "anhydroxylosiques"- Lire "anhydroxylosiques"
- 118 - Au lieu de "a-t-on"- Lire "on a".

